Hochauflösende Gaschromatographie schwerflüchtiger Verbindungen

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

HOLGER BORWITZKY

aus Hamburg

1981

Hochauflösende Gaschromatographie schwerflüchtiger Verbindungen

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
HOLGER BORWITZKY
aus Hamburg

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent : Prof. Dr. G. Wilke

Korreferent : Prof. Dr. G. Bergmann

Tag der mündlichen Prüfung 6.7.1981

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Dezember 1975 bis Juli 1980 im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, in Mülheim-Ruhr durchgeführt.

Herrn Dr. G. Schomburg danke ich für die Unterstützung und wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung meiner Arbeit.

Dem Direktor des Max-Planck-Institutes, Herrn Prof. Dr. G. Wilke, danke ich für die großzügige Förderung.

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544719_0006

Meinen herzlichen Dank spreche ich allen denen aus, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben, insbesondere den Herren

Prof. Dr. G. Wilke für die großzügige Förderung dieser Arbeit

Dr. G. Schomburg für die Betreuung bei der Durchführung dieser Arbeit

Dr. D. Henneberg, Prof. Dr. E.G. Hoffmann, Dr. R. Mynott, Dr. K. Seevogel, G. Schroth, Dr. C. Krüger und Mitarbeitern für die Vermessung und Hilfe bei der Interpretation der Spektren und Analysen

Dr. E. Ziegler und Dr. B. Weimann für die Überlassung von EDV - Programmen

H. Husmann für die zahlreichen praktischen Hinweise zur Herstellung von Glaskapillarsäulen

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften danke ich für die finanzielle Unterstützung

Inhaltsverzeichnis

		Seite
	Definitionen und Abkürzungen	1
1.	Einleitung, Problemstellung und Literaturübersicht	3
1.1.	Einleitung und Problemstellung	3
1.2.	Literaturübersicht zur Entwicklung der gaschromatographischen Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen	5
2.	Einige theoretische Grundlagen der Verteilungschromatographie	7
2.1.	Retention und Verteilung des "solutes" zwischen stationärer flüssiger und mobiler Gasphase	7
2.2.	Das Trennvermögen von Kapillarsäulen in der Gaschromatographie	10
2.3.	Bandenverbreiterungen im chromatographischen Gesamtsystem	13
2.3.1.	Bandenverbreiterungen in der chromatographischen Säule	14
2.3.2.	Bandenverbreiterungen durch Splitaufgabe	15
2.3.3.	Bandenverbreiterungen zwischen Säulenende und Detektor	16
2.4.	Die Auflösung in der Gaschromatographie	17
2.4.1.	Die Auflösung unter isothermen Bedingungen	17
2.4.2.	Die Auflösung bei temperaturprogrammierter Arbeitsweise	18
2.5.	Das spezifische Retentionsvolumen	20
2.6.	Retentionsdaten in der Gaschromatographie	24
3.	Verfahren zur Herstellung von Glaskapillarsäulen unter dem Aspekt der Hochtemperaturgaschromatographie	31
3.1.	Herstellung von Glaskapillaren	31
3.2.	Modifizierung der Glasoberfläche	32
3.2.1.	Aufbringen eines extrem feinpartikulären Niederschlages auf der Glasoberfläche	32
3.2.2.	Behandlung der Glasoberfläche mit gasförmigen Halogenwasserstoffen	33
3.2.3.	Behandlung der Glasoberfläche mit aciden Solventien	35
3.2.4.	Behandlung der Glaskapillaren mit Basen	36
3.2.5.	Behandlung der Glaskapillaren durch thermische Zersetzung von Organohalogenverbindungen	36
3.3.	Desaktivierungen von Glaskapillaren	37
3.4.	Belegung der Glasoberflächen mit stationärer Flüssigkeit	39

		Seite
3.5.	Chemisch gebundene stationäre Flüssigkeiten in der Kapillar-Gaschromatographie	40
4.	Experimentelles	43
4.1.	Herkunft der chromatographierten Substanzen	43
4.2.	Stationäre Phasen	44
4.3.	Mobile Phasen	45
4.4.	Apparatives	46
4.4.1.	Kapillar-Gaschromatographie	46
4.4.2.	Kapillar-GC-MS	46
4.4.3.	Mikropräparative Isolierung	48
4.5.	Die Herstellung von Glaskapillaren	48
4.5.1.	Alkaliglaskapillaren	48
4.5.2.	Borsilikatglaskapillaren	49
4.5.3.	Desaktivierung der Glaskapillaren	49
4.5.4.	Belegen der Glaskapillaren	50
4.5.5.	Sonstige Analysenmethoden und Geräte	51
5.	Resultate und Diskussion	52
5.1.	Beurteilung der hergestellten Glaskapillarsäulen	52
5.1.1.	Trennvermögen	52
5.1.2.	Temperaturstabilität der verwendeten Glaskapillarsäulen	60
5.1.3.	Praktische Beispiele der Elution schwerflüchtiger Verbindungen	65
5.1.4.	Elution von polaren Verbindungen	72
5.2.	Relative Nettoretentionszeiten schwerflüchtiger Verbindungen	79
5.2.1.	Relative Nettoretentionszeiten und daraus abgeleitete Größen von Alkanen	80
5.2.2.1.	n-Alkane	80
5.2.1.2.	Relative Nettoretentionszeiten und daraus abgeleitete Größen einiger stark verzweigter Alkane	84
5.2.2.	Aus relativen Nettoretentionszeiten abgeleitete Größen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen	87
5.2.2.1.	Zwei- und dreiringige Verbindungen	87
5.2.2.2.	$C_{17}H_{12}$- und $C_{18}H_{12}$ - Isomere	91

		Seite
5.2.2.3.	Vier- bis sechsringige aromatische Kohlenwasserstoffe	92
5.3.	Untersuchungen von Retentionsindexsystemen für die hochauflösende Gaschromatographie	101
5.3.1.	Einige allgemeine Betrachtungen	101
5.3.1.1.	Kovats-Indexbestimmungen schwerflüchtiger Verbindungen	101
5.3.1.2.	Lineare Indices	105
5.3.2.	Kovats-Indices von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und einigen Derivaten	109
5.3.2.1.	Zwei- und dreiringige Verbindungen	109
5.3.2.2.	Kovats-Indices von vier- bis sechsringigen aromatischen Kohlenwasserstoffen	112
5.4.	Glaskapillar-GC-MS-Untersuchngen von Steinkohlenhochtemperaturteer	115
5.5.	Einige glaskapillar-gaschromatographische Untersuchungen von ausgewählten metallorganischen Verbindungen	123
6	Zusammenfassung	126
	Literaturverzeichnis	133
Anhang I	Ergänzungen zu den Kapiteln 2 und 3	
	Tabellen 1 - 7	
	Abbildung 2	
Anhang II	Tabellen und Abbildungen zu Kapitel 5	
	Tabellen 10 - 70	
	Abbildungen 7 - 63	

Definitionen und Abkürzungen

α	Nettoretentionszeitverhältnis von zwei Verbindungen
A	Auflösung
β	Phasenverhältnis
b_B	Basisbreite eines Peaks
$b_{0,5}$	Breite eines Peaks in halber Höhe
D_g	Diffusionskoeffizient des solutes in der mobilen Gasphase
D_l	Diffusionskoeffizient des solutes in der stationaren Phase
d_f	Filmdicke
ECD	Elektroneneinfangdetektor
EV	Elektronenvolt
F	Durchflußrate des Tragergases durch die Kapillare
f	Korrekturfaktor
FID	Flammenionisationsdetektor
γ	Aktivitatskoeffizient des solutes
g.b.	glass beads
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Kopplung von Gaschromatographie-Massenspektroskopie
gep.	gepackte Saule
G.K.	Glaskapillare
hetp	height of a theoretical plate
H_v	Verdampfungsenthalpie des solutes aus der stationaren Phase
ΔI	Differenz von Indexwerten von Stoffen, die bei der gleichen Temperatur, aber auf stationaren Phasen unterschiedlicher Polaritat gemessen wurden
δI	Differenz von Indexwerten von Stoffen, die auf der gleichen stationaren Phase bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen wurden
K	Verteilungskoeffizient der zu eluierenden Verbindung zwischen stationarer und mobiler Phase
k´	Kapazitatsverhältnis
L	Saulenlange
LC	Liquidchromatographie
M_l	Molekulargewicht der stationaren Phase (reiner Stoff)
M_{sol}	Molekulargewicht des "solutes"

m	Masse der stationären Flüssigkeit in der chromatographischen Säule
min	Minute
ml	Milliliter
N-FID	selektiver Flammenionisationsdetektor für stickstofforganische Verbindungen
n_{theo}	Anzahl der theoretischen Böden
ng	Nanogramm
o.g.	oben genannte
p_i	Druck des Trägergases am Säulenanfang
p_o	Druck am Ende der Säule
p_s	Sättigungsdampfdruck der zu eluierenden Verbindung
PAK	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
PLOT	porous layer open tubular Kapillare
q	Aufheizrate
R	allgemeine Gaskonstante
r	Innenradius der Kapillare
	Standardabweichung eines gausförmigen Peaks
SCOT	support coated open tubular - Kapillare
Sdp.	Siedepunkt
solute	zu eluierende Verbindung
St.K.	Stahlkapillare
T	Temperatur
TZ	Trennzahl
t	Zeit
t_m	Aufenthaltszeit des "solutes" in der mobilen Phase
t_s	Aufenthaltszeit des "solutes" in der stationären Phase
t_{m+s}	Gesamtretentionszeit
u	mittlere, lineare Gasgeschwindigkeit
u_{opt}	optimale lineare Gasgeschwindigkeit im hetp-Minimum
V_{fl}	Volumen der stationären flüssigen Phase
V_{gas}	Volumen der mobilen Gasphase
V_g	spezifisches Retentionsvolumen
V_s	Nettoretentionsvolumen
V_{m+s}	Gesamtretentionsvolumen
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektorn
z	Anzahl der C-Atome einer Verbindung

1. Einleitung, Problemstellung und Literaturübersicht

1.1. Einleitung und Problemstellung

Chromatographische Methoden nehmen heute einen wichtigen Platz in der Trennung und Charakterisierung bzw. Identifizierung von Komponenten in Vielstoffgemischen ein. Chemische Verbindungen konnen nur dann ohne zu großen Zeitaufwand durch das chromatographische System tranportiert und anschließend detektiert werden, wenn eine genügend große Substanzmenge des "solutes" (zu eluierenden Stoffes) in die mobile Phase gelangen kann, in der allein der Stofftransport erfolgt.

Die Anwendung der durch Twsett [1,2] begründeten Flüssigchromatographie setzt somit eine gewisse "Mindestlöslichkeit" der zu trennenden Stoffe im Eluens voraus, die von der Empfindlichkeit des nachgeschalteten Detektionssystems abhangt. Im letzten Jahrzehnt ist diese Methode durch Einführung von extrem feinkörnigem Tragermaterial [3] mit einem standig wachsenden Anteil an das Adsorbens chemisch gebundener Phasen [4,5] in ihrer Einsatzfahigkeit und Anwendungsbreite stark verbessert worden.

Für die von James und Martin [6] entwickelte Gas - Flüssig - Verteilungschromatographie ist ein bestimmter, wenn auch sehr geringer Mindestdampfdruck der zu trennenden Stoffe Voraussetzung, damit ein bestimmter, notwendiger Anteil der Moleküle der einzelnen Komponenten in die mobile Gasphase gelangt. Nur so ist eine nicht zu langsame Elution der "solutes" mit einem ausreichend hohen Signal-/Rauschverhältnis möglich.

Da einerseits innerhalb der meisten homologen Reihen von chemischen Verbindungen die Dampfdrücke logarithmisch abnehmen [7-10], andererseits aber die Anzahl der moglichen Isomeren exponentiell zunimmt, liegt bis heute ein Schwergewicht der Bemühungen in der Gaschromatographie darin, ihren Anwendungsbereich auf immer schwerer flüchtige Verbindungen bei gesteigerter Trennleistung in zugleich kürzeren Analysenzeiten und unter schonenderen Bedingungen (niedrigere Elutionstemperaturen) auszudehnen.

Golay kam diesem Ziel in den Jahren 1957 / 1958 [11,12] ein großes Stück näher. Er schlug offene Kapillaren von hoher Permeabilitat vor, in denen im Vergleich zu den gepackten Saulen nur sehr geringe Mengen an stationarer Phase als dünner Film auf die innere Wandung aufgetragen waren. Dadurch konnten sehr viel langere Säulen verwendet, die Trennungen von Komponenten ahnlicher Struktur erheblich verbessert, oder bei gleicher Auflosung die Retentionszeiten gegenüber

den in gepackten Säulen deutlich verringert werden.

Bereits in den Jahren 1960 / 1961 gelang es Desty und Mitarbeitern [13,14], sowie Scott und Hazeldean [15], die von Golay [11,12] aufgestellten Theorien im Experiment zu bestätigen und zugleich die hohe Trennkraft von Kapillarsäulen für apolare und niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe eindrucksvoll unter Beweis zu stellen.

Die Kapillargaschromatographie hat aber bis heute nur zögernd Eingang in die chromatographische Analytik von schwerflüchtigen und / oder polaren Verbindungen gefunden. Die Hauptschwierigkeiten lagen und liegen z.T. immer noch in der dauerhaften Fixierung der stationären Flüssigkeit auf den Innenoberflächen der Kapillaren insbesondere bei hohen Temperaturen. Eine weitere wichtige Forderung ist die Verminderung der Adsorptionseigenschaften der Kapillarinnenwand. Sie machen sich besonders bei sehr dünnen Filmen der stationärer Flüssigkeit störend bemerkbar und führen leicht zur irreversiblen Adsorption der "solutes".

Unbehandelte und modifizierte Glas-, sowie seit neuestem Kapillaroberflächen aus synthetischem Quarz [16] haben sich zwar als wesentlich weniger adsorptiv als Metallkapillaren erwiesen; dafür ist die dauerhafte Fixierung von stationären Phasen speziell auf glatten Glasoberflächen im Temperaturbereich oberhalb von 230 °C jedoch in vielen Fällen schwierig.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) sind eine Gruppe schwerflüchtiger Verbindungen, deren Trennung und Bestimmung im Spurenbereich seit der Entdeckung der cancerogenen Eigenschaften einiger dieser Verbindungen [17,18] stark an Bedeutung gewonnen hat.

Bereits 1964/1965 trennten Liberti und Cantuti et al. [19,20] kondensierte PAKs bis einschließlich Coronen (Sdp. 525 °C) auf, während Basili und Mitarbeiter [21] isomere Terphenyle mit Glaskapillaren trennten.

Nach vereinzelten Arbeiten verschiedener Autoren (ein ausführliches Literaturverzeichnis in chronologischer Reihenfolge befindet sich im anschließenden Kapitel 1.2) benutzten Novotny et al. [22-25] erstmals Glaskapillarsäulen im großeren Umfang in der PAK-Analytik. Die Arbeitsgruppe verwendete zunächst ein Polycarboransiloxan, dann ein bestimmtes Methyl-Phenylpolysiloxan, das bereits zuvor von den italienischen Autoren [19-21] erprobt worden war. Novotny setzte Glaskapillaren auch in der GC-MS-Kopplung im Rahmen seiner spurenanalytischen Arbeiten ein.

Nach Beobachtungen von Grimmer et al. [29] erwiesen sich mit stationarer Phase belegte Edelstahlkapillaren für die PAK-Analytik als weniger geeignet, da sich einige Alkyl-Derivate auf innen zersetzen.

Unter Beachtung der gegenwartigen Entwicklungstendenzen in der Glaskapillar-Gaschromatographie lag das Ziel der vorliegenden Arbeit in

- der Erprobung von thermisch stabilen stationaren Flüssigkeiten für die Glaskapillar-Gaschromatographie von PAKs und anderen, schwerflüchtigen Verbindungen, auch in der GC-MS-Kopplung
- einem Vergleich der Selektivitat der am besten geeigneten stationären Flüssigkeiten zur Auftrennung isomerer PAKs
- der Erstellung von Retentionsindices nach Kovats [30] für die routinemaßig in der Spurenanalyse zu bestimmenden 4-6 ringigen Species
- einem Vergleich der in dieser Arbeit gaschromatographisch sowie in Literaturbeitragen hochdruckflüssigchromatographisch erreichten Trennungen von schwerflüchtigen Verbindungen
- der Untersuchung des Einflußes von unbehandelten und modifizierten Glasoberflachen sowohl auf die Temperaturstabilitat von stationaren Phasen als auch auf das Elutionsverhalten von polaren "solutes"
- der Überprüfung von Methoden zur reproduzierbaren Belegung von Glaskapillaren mit den wichtigsten temperaturstabilen stationaren Flüssigkeiten.

1.2. Literaturübersicht zur Entwicklung der gaschromatographischen Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Die zahlreichen Arbeiten zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der PAKs mit Hilfe der Gaschromatographie sind in Übersichts-Artikeln nur teilweise erfaßt. Schaad [31] berücksichtigt die chromatographischen Arbeiten unter dem Aspekt der Spurenanalyse bis 1970. Herod und James [32] geben einen speziell auf die PAK-Bestimmungen in Emissionen von großtechnischen Koksofen zugeschnittenen Überblick unter Berücksichtigung der bis einschließlich 1976 erschienen Arbeiten. Der Verein Deutscher Ingenieure [33] erstellte in jüngster Zeit eine PAK-Bibliographie mit dem Schwergewicht der Bestimmung dieser Stoffe in Luft und Luftstäuben. Allein für den Zeitraum von 1975 bis 1979 sind mehr als 1000 Arbeiten referiert. Tesaric et al. [96] zitieren 17 Arbeiten nur zur Trennung der Dimethylnaphthaline.

Die chronologische Aufstellung (Tabelle 1, Anhang 1) soll in erster Linie eine Übersicht über die Fortschritte bei den gaschromatographischen PAK-Trennungen auf Glaskapillaren in annularer Reihenfolge geben. Diesem hochauflösenden Säulentyp wurde deshalb die höchste Priorität eingeräumt, da die PAKs fast ständig in sehr komplexen Gemischen vorliegen und in diesen bestimmt werden müssen. Arbeiten mit gepackten Säulen oder den hochadsorptiven Metallkapillaren wurden nur dann berücksichtigt, wenn

- bestimmte stationäre Phasen zu einem relativ frühen Zeitpunkt in der PAK-Analytik benutzt
- standardisierte Retentionsdaten vermessen und / oder
- neuartige Detektionstechniken eingesetzt wurden.

Auf die Behandlung von gas-adsorptionschromatographischen Arbeiten mit gepackten Säulen ist wegen der viel zu hohen Arbeitstemperaturen verzichtet worden.

Die in Tabelle 1 (Anhang 1) zusammengetragene Literatur läßt sich unter dem Aspekt der in der Literatur verwendeten stationären Phasen wie folgt aufschlüsseln:

Zur Belegung von Glaskapillaren wurden 26, für die Belegung der übrigen Säulenarten 41 verschiedene stationäre Flüssigkeiten erprobt. Berücksichtigt man nur die in Glaskapillaren aufgetragenen stationären Phasen, so wurden zu 22 % nicht siliziumhaltige Produkte und zu 78 % Polysiloxane getestet. Dieser stark überwiegende Polysiloxananteil läßt sich weiter unterteilen in die Verwendung von

- reinen Dimethylpolysiloxanphasen zu 29 %
- den sehr ähnlichen Polysiloxanen SE 52 (Methyl-Phenylsubstitution (95 / 5)) und SE 54 (Methyl-Phenyl-Vinylsubstitution (94 / 5/ 1)) zu 34% und
- und andersartigen Polysiloxanen zu 15 %.

In dieser Übersicht sind die bereits publizierten Ergebnisse der vorliegenden Dissertation zum Teil berücksichtigt.

2. Einige theoretische Grundlagen der Verteilungschromatographie

2.1. Retention und Verteilung des "solutes" zwischen stationärer flüssiger und mobiler Gasphase

Das Problem der Gaschromatographie schwerflüchtiger Verbindungen besteht darin, die einzelnen, oftmals schwierig zu trennenden Komponenten überhaupt bzw. mit tragbarem Zeitaufwand zu eluieren. Das Verteilungsgleichgewicht eines "solutes" zwischen mobiler und stationärer Phase in einer chromatographischen Säule wird bei konstanter Temperatur durch seinen Verteilungskoeffizienten K beschrieben. Er ist mit der Retentionszeit über das Kapazitätsverhältnis k´ in folgender Weise verknüpft:

$$\frac{c_s}{c_m} = K = k' \cdot \beta \qquad (1)$$

c_s = Konzentration des "solutes" in der stationären Phase
c_m = Konzentration des "solutes" in der mobilen Phase
K = Verteilungskoeffizient des "solutes" zwischen mobiler und stationärer Phase
k´ = Kapazitätsverhältnis
= Phasenverhältnis

$$\text{Kapazitätsverhältnis } k' = \frac{t_s}{t_m} \qquad (2)$$

t_s = Aufenthaltszeit des "solutes" in der stationären Phase
t_m = Aufenthaltszeit des "solutes" in der mobilen Phase

$$\text{Phasenverhältnis } \beta = \frac{V_{gas}}{V_{fl}} \qquad (3)$$

V_{gas} = Volumen der mobilen Gasphase
V_{fl} = Volumen der stationären, flüssigen Phase

Unter der Berücksichtigung der additiven Zusammensetzung der Gesamtretentionszeit t_{m+s} erhält man aus Gleichungen (1) bis (3)

$$t_{m+s} = t_m + t_m K \frac{V_{fl}}{V_{gas}} \qquad (4) \text{ bzw.}$$

$$t_{m+s} = t_m(1+k') \qquad (5)$$

Nach der grundlegenden theoretischen Arbeit von De Vault [117] darf kein noch so geringer Massenanteil des "solutes" auf seinem Transport durch die chromatographische Säule verloren gehen und somit auch nicht irreversibel adsorbiert werden. Diesem Punkt hat man in der Entwicklung der Herstellung von Glaskapillarsäulen besonders in den letzten Jahren eine wachsende Aufmerksamkeit geschenkt (siehe Kapitel 3 und Anhang 1).

Da der Stofftransport des "solutes" durch die chromatographische Säule in der Praxis nur aufgrund eines von der Säulengeometrie und -temperatur abhängigen Druckabfalls erfolgt, müssen für Bestimmung von absoluten Elutionsvolumina bzw. -zeiten nach James und Martin [6] noch Druckkorrekturen durchgeführt werden, die aufgrund der hohen Permeabilität von Kapillarsäulen im allgemeinen geringer als für gepackte Säulen ausfallen.

t_{m+s} kann durch Verkleinerung der auf der rechten Seite der Gleichung (4) stehenden Ausdrücke systematisch verringert werden. Dies sollte bei der Herstellung von Glaskapillarsäulen und in der Wahl der Säulenparameter immer dann konsequent beachtet werden, wenn schwerflüchtige Komponenten eluiert werden sollen. Im einzelnen sind folgende Maßnahmen möglich:

Totzeit t_m:

Da t_m den Quotienten aus der Länge L der chromatographischer Säule und der mittleren, linearen Geschwindigkeit u der mobilen Phase darstellt, begünstigen hohe Trägergasgeschwindigkeiten kurze Retentionszeiten (Gleichung 5). Bei etwa gleichem Trennvermögen lassen sich mit Wasserstoff deutlich höhere Trägergasgeschwindigkeiten als mit Stickstoff, Argon oder Helium erreichen. Der Grund liegt in den hohen Diffusionskoeffizienten D_g der meisten "solutes" in dem niedrig viskosen Wasserstoff. In Abschnitt 2.2. (Gleichungen 6 - 9) wird hierauf noch detailliert eingegangen.

Verteilungskoeffizient K:

Schwach bis mäßig polare stationäre Flüssigkeiten sind vorzuziehen, um die Wechselwirkung mit den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und anderen schwerflüchtigen Verbindungen zu begrenzen und die thermische Beanspruchung der "solutes" durch niedrigere Säulentemperaturen zu vermindern. Methyl-/Phenylpolysiloxane verschiedener Zusammensetzung haben sich zur Trennung von vielen, keineswegs aber allen PAKs bewährt. Stärker polare stationäre Flüssigkeiten zeigen eine extrem starke Wechselwirkung mit den PAKs mit zunehmender Molekülgröße , so daß eine zügige Elution meistens nur durch Temperaturerhöhung erreicht wird. Ihr sind jedoch enge Grenzen gesetzt, da polare stationäre Phasen i.a. weniger temperaturstabil als apolare sind. Deutliche Ausnahmen stellen in dieser Hinsicht nur die Phasen PPE 20 (Poly-m-Phenyläther)[45] und Poly-S-179 (Polysulfonphenyläther)[61] dar.

Reziprokes Phasenverhältnis V_{fl} / V_{gas}:

Das Volumen der stationären Flüssigkeit V_s ist bei gleicher Länge in Kapillaren gegenüber gepackten Säulen ca. 10 - 1000mal geringer. Sie wird in einem möglichst gleichmäßigen Film von der Dicke d_f (in der Größenordnung von nm) auf die Kapillarinnenwand aufgetragen. Das Volumen der Gasphase läßt sich in guter Näherung aus dem Innenradius r von Kapillaren mit kreisförmigem Querschnitt ermitteln, da d_f gegenüber r zu vernachlässigen ist. V_{fl} / V_{gas} wird in der Praxis durch Auftragen eines sehr dünnen Filmes an stationärer Flüssigkeit auf einer glatten Oberfläche und durch Bevorzugung von nicht zu kleinen Kapillardurchmessern minimiert. V_{fl} und V_{gas} können jedoch nicht beliebig herunter- bzw. heraufgesetzt werden, da auch Hauptkomponenten in einer zu analysierenden Mischung in der stationären flüssigen Phase in ideal verdünnter Form vorliegen müssen. Der Verteilungskoeffizient eines "solutes" darf bekanntlich nicht von seiner Konzentration in der stationären Flüssigkeit abhängen. Außerdem macht sich bei sehr geringen Filmdicken ($d_f \leq 150$ nm) die adsorbierende Wirkung der Kapillarinnenwand speziell für polare, zu eluierende Stoffe neben der stationären Phase zunehmend in der Gesamtpolarität der Kapillaren bemerkbar. Deswegen ist die Gewinnung von reproduzierbaren Retentionsdaten von polaren, bzw. leicht polarisierbaren Verbindungen (z.B. PAKs) ein bislang kaum gelöstes Problem.

2.2. Das Trennvermogen von Kapillarsäulen in der Gaschromatographie

Das Volumen der mobilen Gasphase V_m kann nicht beliebig über den Radius r der Kapillare erhöht werden, da das Trennvermögen (in theoretischen Bodenzahlen ausgedrückt) unter isothermen Bedingungen mit r^2 abnimmt. Dieser Zusammenhang wurde zuerst von Golay [12,13], später von Giddings [118] aus dem "random walk" Modell, in dem die chromatographischen Vorgänge molekularstatistisch erfaßt werden, abgeleitet. Beide Autoren kommen zu demselben Ergebnis:

$$\frac{L}{n_{theo}} = hetp = \frac{B}{u} + (C_{gas} + C_{fl})u \qquad (6)$$

L = Säulenlänge

n_{theo} = Anzahl der theoretischen Böden

$hetp$ = Säulenabschnitt, in dem formal jeweils eine Gleichgewichtseinstellung des "solutes" zwischen mobiler und stationärer Phase erfolgt

u = mittlere lineare Gasgeschwindigkeit

B = Longitudinaldiffusion des "solutes in der mobilen Phase

C_{gas} = Axialdiffusion des "solutes" in der mobilen Phase

C_{fl} = Axialdiffusion des "solutes" in der stationären Phase

$$B = 2 D_g \qquad (7)$$

$$C_{gas} = \frac{\left(1 + 6 k' + 11 k'^2\right) r^2}{(1 + k')^2 \quad 24 D_{gas}} \qquad (8)$$

$$C_{fl} = \frac{k'}{(1 + k')^2} \cdot \frac{2 d_f^2}{3 D_{fl}} \qquad (9)$$

r = Innenradius der Kapillare

k' = Kapazitatsverhaltnis

D_g = Diffusionskoeffizient des "solutes" in der mobilen Gasphase

D_{fl} = Diffusionskoeffizient des "solutes" in der stationaren flüssigen Phase

d_f = Filmdicke der stationären Flüssigkeit

Je niedriger die hetp-Werte (gemessen bei einem bestimmten k´-Wert) ausfallen, um so höher ist das Trennvermögen einer chromatographischen Säule. Erhöht man den Diffusionskoeffizienten D_g des "solutes" in der mobilen Gasphase durch Bevorzugung von Wasserstoff als Trägergas, so erkennt man aus Gleichungen 6 - 9, daß etwa gleiche hetp-Werte nur durch eine Vergrößerung der linearen Gasgeschwindigkeit u erhalten werden. Dieser Sachverhalt wird in der Praxis ausgenutzt, um mit Wasserstoff als Trägergas kürzere Retentionszeiten als mit Stickstoff oder Argon zu erreichen.

Die Golay-Gleichung unterscheidet sich von der van-Deemter-Gleichung[119], die für gepackte Säulen abgeleitet worden war, in zwei Termen. Einerseits entfallt aufgrund der offenen Geometrie der Kapillarsäulen der packungsspezifische Term A; andererseits mußte wegen des sehr hohen Anteils der mobilen Gasphase der C_{gas}-Term für die Kapillargaschromatographie zusätzlich eingeführt werden, um die Querdiffusion des "solutes" von der Gas- zur flüssigen Phase und umgekehrt zu berücksichtigen. Er läßt sich aus den experimentell gestützten Arbeiten von Westhaver[120] und Taylor[121] ableiten. Bereits 1960 studierten Scott und Hazeldean[15] sowie Golay[13] eingehend die Abhängigkeit der hetp-Werte vom Kapazitätsverhältnis k´ sowohl in Hinblick auf den C_{gas}- als auch in Hinblick auf den C_{fl}-Term. Bei gegebener Kapillarsäule, gegebenem "solute" und gegebenem Trägergas sind r^2:24 D_g sowie 2 d_f^2: 3 D_{fl} Konstante. Damit läßt sich der Zusammenhang zwischen dem theoretischen Höhenäquivalent hetp und dem Kapazitatsverhältnis k´ graphisch wie folgt darstellen (Abbildung 1):

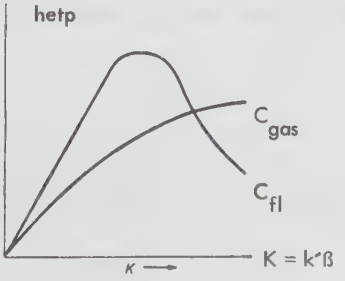


Abbildung 1:
Zusammenhang zwischen dem theoretischen Höhenäquivalent hetp und dem Kapazitätsverhältnis k´
Diskussionsbeitrag von Golay zur Arbeit von Scott und Hazeldean[15]

hetp = $f(C_{fl})$ durchläuft ein Maximum; dagegen weist hetp = $f(C_{gas})$ keinen Extremwert auf. Bei großen Phasenverhältnissen (ß 400) ist nun C_{gas} C_{fl} und das Maximum im C_{fl}-Term wird überlagert. Deswegen wird in der Herleitung der "coating efficiency" der C_{fl}-Term in Gleichung 6 auch vernachlässigt und man erhält durch Differenzierung sowie Substitution

$$hetp_{min} = 2\sqrt{B\,C_{gas}} \qquad (10)$$

In der "coating efficiency" wird nun dieser theoretisch berechnete, minimale hetp-Wert als Prozentsatz der tatsächlich gemessenen Trennstufenhöhe angegeben:

$$\text{coating efficiency } (\%) = 100\ (hetp_{min,\,theor.} : hetp_{min,\,prakt.}) \qquad (11)$$

Inwieweit dabei der C_l-Term der Golay - Gleichung tatsächlich vernachlässigt werden kann, geht schon z.T. aus den Daten der Arbeit von Desty et al.[13] hervor und wurde erneut von Cramers und Mitarbeitern[122] diskutiert. Die Autoren stellten fest, daß man den C_{fl}-Term nur bei Kapillaren mit extrem hohen Phasenverhältnissen vernachlässigen kann. Brunner und Cartoni[123] bestätigten in frühen Experimenten die Gültigkeit der Golay-Gleichung insofern, indem sie mit wachsender Filmdicke der stationären Phase Squalan höhere hetp-Werte erzielten. Dies konnte jedoch in letzter Zeit weder von Grob[84] noch in eigenen Experimenten[124] im Filmdickenbereich unterhalb von 300 nm im Rahmen der Messgenauigkeitbestätigt werden. Dieser vermeintliche Widerspruch läßt sich - wie in Abbildung 1 gezeigt - durch die unterschiedlichen Einflüße von hetp = $f(C_{gas})$ und hetp = $f(C_{fl})$ erklären. Hoch und Pacakova[125] stellten entgegen der skizzierten Theorie eine Abnahme der hetp-Werte mit wachsender Filmdicke fest. Die Autoren kamen aufgrund von elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu dem Schluß, daß man bei der Belegung von Glaskapillaren mit der stationären Flüssigkeit OV 101 (Dimethylpolysiloxan) keinen gleichmäßigen Film, sondern nur kleine Tröpfchen auf der Innenwand erhält. Mit zunehmender Masse an stationärer Phase in der Kapillarsäule würde die Tröpfchenzahl pro Flächeneinheit jedoch zunehmen und somit zu homogeneren Filmdicken und geringeren hetp-Werten führen.

2.3. Bandenverbreiterung im chromatographischen Gesamtsystem

Die Bandenverbreiterung eines zu eluierenden Stoffes erfolgt nicht nur auf seinem Weg durch die chromatographische Säule, sondern auch in apparativ bedingten Teilen, die das "solute" durchwandert. Nach Sternberg [126] gilt:

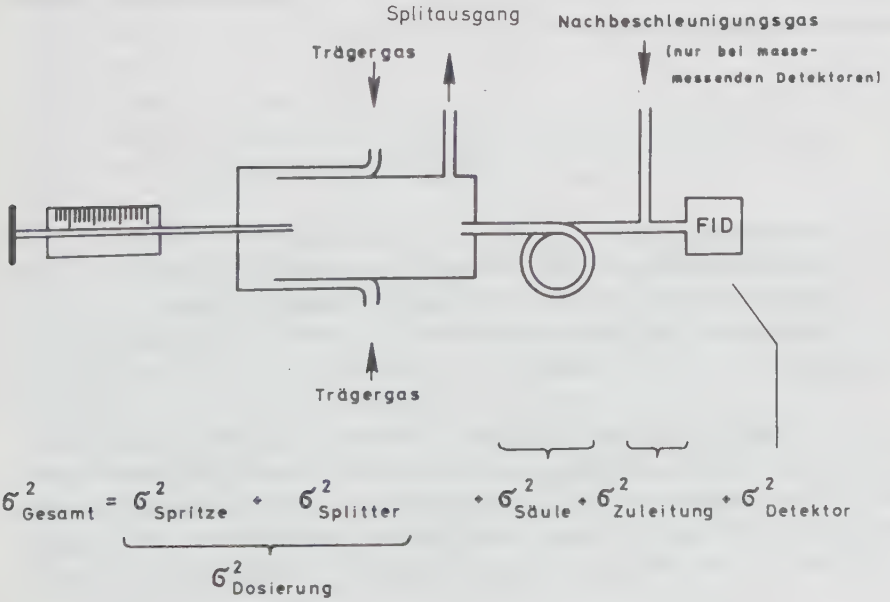
$$\sigma^2_{gesamt} = \sigma^2_{apparativ} + \sigma^2_{Säule} \qquad (12)$$

σ = Standardabweichung als Maß für die Breite (gemessen in Höhe der Wendepunkte eines gaußförmigen Peaks) der zeitlichen Verteilungsfunktion des "solutes" zwischen mobiler und stationärer Phase

σ^2 = Varianz der Verteilungsfunktion

Abbildung 2 zeigt den schematischen Aufbau für die eindimensionale Kapillargaschromatographie mit Splitdosierung. In der vorliegenden Arbeit benutzte ich fast ausschließlich diese Art der Probenaufgabe. Die apparativen Teile sind

Abbildung 2: Schematischer Aufbau der eindimensionalen Kapillargaschromatographie mit Splitdosierung



in Abbildung 2 absichtlich in einem größeren Maßstab als die Kapillarsäule gezeichnet. Damit soll verdeutlicht werden, daß die Bandenverbreiterungen außerhalb einer Kapillarsaule um so stärker ins Gewicht fallen, je kleiner letztere dimensioniert ist. In Trenncassetten nach Kaiser [127] oder deren Vorläufer (Schomburg [128]) können Bandenverbreiterungen der "solutes" besonders leicht stattfinden, da zwischen den durch die Gerätegeometrie bedingten Aufgabe- und Detektionsstellen einerseits und den durch die Cassette vorgegebenen Kapillarenden andererseits zusätzliche Leitungsvolumina in Kauf genommen werden müssen. Außerdem können schwerflüchtige Verbindungen in diesen zumeist unbeheizten Metalleitungen entweder ganz oder teilweise auskondensieren oder aber irreversibel adsorbiert werden, so daß eine quantitative Detektion von schwerflüchtigen und polaren Komponenten nicht immer gewährleistet erscheint.

Kaiser [129] versuchte in den letzten Jahren die "extra column effects" durch Auftragen der Peakbreite in halber Höhe von Homologen gegen ihre k´-Werte zu erfassen. Da jedoch Guichon [130] und Smuts et al. [131, 132] die Mängel und Fehler dieses Verfahrens aufzeigten, möchte ich nicht weiter auf Kaisers [129] Vorschlag eingehen.

2.3.1. Bandenverbreiterung in der chromatographischen Säule

Die Anzahl der theoretischen Böden n_{theo} einer chromatographischen Säule beschreibt das Quadrat der Gesamtretentionszeit des "solutes" relativ zu seiner Peakverbreiterung. Nach Martin und Synge [133] gilt:

$$\frac{L}{hetp} = n_{theo} = \left(\frac{t_{m+s}}{\sigma}\right)^2 \qquad (13)$$

t_{m+s} = Gesamtretentionszeit
σ = Standardabweichung als Maß für die Breite (gemessen in Höhe der Wendepunkte eines gausförmigen Peaks) der zeitlichen Verteilungsfunktion des solutes zwischen mobiler und stationärer Phase
σ^2 = Varianz der Verteilungsfunktion

Die Quadratwurzel aus der Anzahl der theoretischen Böden stellt einen Faktor zur quantitativen Beschreibung der Auflosung von zwei eng benachbarten Peaks in einem Chromatogramm dar (Abschnitt 2.4.). Da die Anzahl der theoretischen Böden aber stark vom Kapazitatsverhaltnis k´ abhangen und man speziell bei der Kapillargaschromatographie schwerflüchtiger Verbindungen bei niedrigeren

k´-Werten als mit gepackten Säulen arbeitet, macht sich der Anteil der Totzeit t_m in der Gesamtretentionszeit t_{m+s} viel stärker beim offenen Saulentyp bemerkbar. Deshalb führten Desty et al.[14] den Begriff der effektiven Bodenzahl n_{eff} ein, um auf Kapillarsäulen einerseits und auf gepackten Säulen andererseits erzielte Bodenzahlen besser miteinander vergleichen zu können.

$$n_{eff} = n_{theo} \cdot \left(\frac{k´}{k´ + 1} \right)^2 \qquad (14)$$

2.3.2. Bandenverbreiterung durch Splitaufgabe

Bei der Probenaufgabe über ein Splitsystem kann die anfängliche Peakverbreiterung durch eine schnelle Einspritztechnik gering gehalten werden. So schlug Desty [14] vor, den Kolben der Spritze durch einen Hammerschlag zu bewegen. Im Falle von schwerflüchtigen Verbindungen kann sich jedoch die Bandenverbreiterung besonders dann stärker bemerkbar machen, wenn Komponenten mit sehr niedrigen Dampfdrücken nur langsam unter Ausbildung eines längeren Startpfropfens aus der Spritzenkanüle herausdestillieren (Grob [134]) und in den Anfang der Kapillare gelangen.

Die Bandenverbreiterung im mehr oder weniger beheizten Splitter wird in komplexer Weise beeinflußt von

- dem Volumen und der Geometrie des Splitters bzw. des Verdampferrohres
- dem Ausgangsvolumen der zumeist flüssigen Probe
- der sprunghaften Volumenvergrößerung vom flüssigen in den gasförmigen Zustand der Probe relativ zu dem Eigenvolumen des Splitters und
- der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases im Splitter.

Unter Berücksichtigung der aufgezählten Ursachen für Bandenverbreiterungen während der Probenaufgabe, sollten möglichst kleine Volumina konzentrierte Proben in kleinvolumigen Splittern bei hohen Splitverhältnissen dosiert werden. Bei gasförmigen und flüssigen Proben mit hohen Dampfdrucken kann eine zu große Volumenvergrößerung im Splitter durch Abkühlen desselben bis unter den Siedepunkt der Komponente mit der geringsten Flüchtigkeit vermindert werden.

Feststoffe sollten in selektiven und hohersiedenden Lösungsmitteln (z.B. aromatenfreies Dekalin in der PAK-Spurenanalytik) gelost werden, um die schlagartige Volumenvergrößerung bei der Verdampfung im Splitter zu begrenzen.

2.3.3. Bandenverbreiterungen zwischen Saulenende und Detektor

Diese Effekte konnen um so geringer gehalten werden, je kleiner das Leitungsvolumen zwischen Säulenende und Detektor und je großer die Geschwindigkeit des Eluats zwischen diesen Punkten ist. Schon in den ersten Konstruktionen von Desty [135] vor 20 Jahren wurde streng auf sehr kurze Verbindungswege geachtet und Wasserstoff sowohl als Beschleunigungs- als auch zugleich als Brenngas für den FID verwendet. Nachbeschleunigungsströme lassen sich jedoch i.a. nur für massenstromabhangige Detektoren einsetzen. Bei konzentrationsproportionaler Anzeige würde das Säuleneluat in den meisten Fallen zu stark verdünnt werden und die Empfindlichkeit der konzentrationsmessenden Detektoren nicht mehr ausreichen.

Bandenverbreiterungen können leicht bei einer Teilung des Sauleneluats für eine anschließende Paralleldetektion auftreten, da größere Totvolumina als bei der Einfachdetektion in Kauf genommen werden müssen. In der jüngsten Zeit sind in der PAK-Analytik zwei Beispiele für eine Doppeldetektion des aus der Kapillare stromenden Eluats gegeben worden. Björseth und Eklund [101] schalteten einen ECD mit einem FID parallel um die Sicherheit in der qualitativen Bestimmung von PAKs zu erhöhen. In den eigenen Untersuchungen [109] wurden ein FID und ein N-FID parallel geschaltet, um stickstoffhaltige Verbindungen im Steinkohlenteer zu erfassen (Kapitel 5.4.).

In der GC-MS-Kopplung verdient die Bandenverbreiterung der Komponenten in den relativ großen Volumina zwischen den Enden der GC-Kapillare und der Ionenquelle besondere Aufmerksamkeit. Separatorsysteme zur weitgehenden Abtrennung des Tragergases weisen speziell in doppelstufiger Anordnung relativ große Volumina [136] und / oder aktive Oberflachen auf [137] an denen vor allem polare Verbindungen ganz oder teilweise adsorbiert werden können. Dadurch wird der Transfer des GC-Eluats in die Ionenquelle trotz Vakuum verzögert und eine Vermischung der zuvor in der GC-Kapillare aufgetrennten Verbindungen möglich.

Die offene GC-MS-Kopplung nach Henneberg [138] in Verbindung mit einem leistungsfahigem Pumpensystem ist besonders "GC-freundlich", da Atmospharendruck bis zum Ende der der Trennkapillare gewahrleistet ist. Damit wird ein Anstieg der hetp-Werte in der GC-Kapillare durch vakuumbedingte, extrem hohe Diffusionskoeffizienten der "solutes" in der Gasphase vermieden. Dies folgt aus der Golay-Gleichung und wurde unlangst von Hatch und Parrish [139] im Experiment bestatigt.

2.4. Die Auflosung in der Gaschromatographie

2.4.1. Die Auflosung unter isothermen Bedingungen in der Gaschromatographie

Seit den Anfangen der Chromatographie hat man sich standig bemüht, die Trennung von wichtigen Komponenten einer Mischung zu verbessern. Kürzlich zeigte Said [140] in einem Vergleich, daß sich die von Purnell [141], Knox [142] und von ihm selbst [143, 144] abgeleiteten Auflösungsgleichungen nur für höhere k´-Werte relativ geringfügig voneinander unterscheiden. Allen Gleichungen ist gemein, daß die Anzahl n der theoretischen Böden die Auflösung A von zwei zu trennenden Peaks, die sehr ähnliche Retentionszeiten und Halbwertsbreiten aufweisen, nur mit der Quadratwurzel von n beeinflußt wird. Da n proportional zur Säulenlänge ist, muß in der Praxis die Säulenlänge vervierfacht werden, um die Auflösung zu verdoppeln. Ausgehend von einem Vergleich des Trennvermögens von gepackten Säulen und Kapillaren entwickelte Purnell [141] bereits 1960 speziell für die Gaschromatographie:

$$A = \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{k'}{k' + 1} \cdot \frac{\sqrt{n}}{4} \qquad (15)$$

A = Auflosung

α = relative Nettoretentionszeit

$= t_{s(2)} : t_{s(1)} \geq 1$

k´= Kapazitätsverhältnis

$= t_s : t_m$

und damit der Selektivitatsterm $(\alpha - 1):\alpha$ hangen von der Auswahl der stationären Phase ab und nehmen i.a. mit fallender Temperatur zu (siehe Gleichung 24, Kapitel 2.5.). Mit gepackten Säulen lassen sich zwar ca. zehnmal höhere k´-Werte (ca. 200 gegenüber 20) erzielen, doch bedeutet dies nur eine Steigerung des Retardationsterms von 0,953 auf 0,995.

2.4.2. Die Auflösung bei der linearen Temperaturprogrammierung.

In der linear temperaturprogrammierten Arbeitsweise wird die Auflösung A von zwei benachbarten Peaks nach Habgood et al.[145] unter der Voraussetzung konstanter Trägergasströme wie folgt beschrieben:

$$A = \frac{F \cdot (T_2 - T_1) \cdot \sqrt{n_{theo}}}{q \cdot V_{m+s} \cdot 4} \qquad (16)$$

T_1, T_2 = Anfangs- und Endtemperatur des Programms

n_{theo}, V_{m+s} = unter isothermen Bedingungen gemessenes Gesamtretentionsvolumen mit der Anzahl der theoretischen Böden bei der Temperatur, bei der die entsprechende Verbindung im Temperaturprogramm eluiert wird.

F = konstante Durchflußrate (ml/min)

q = Aufheizrate (^{o}C/min)

Ein isothermer Vorlauf vor Beginn des Temperaturprogramms wird in dieser Gleichung nicht berücksichtigt.

Aus Gleichung (16) ergibt sich die zwingende Schlußfolgerung, für Kapillarsäulen niedrigere Aufheizraten wegen der geringen Durchflußraten als für gepackte Säulen zu verwenden. Dieser Punkt findet in der täglichen Praxis der Kapillargaschromatographie und sogar in vielen Publikationen eine viel zu geringe Beachtung.

Kürzlich entwickelten Grant und Hollis[91] speziell für temperaturprogrammierte PAK-Analysen eine Näherungsgleichung für die Auflösung A von zwei benachbarten Peaks:

$$A = \frac{2{,}63 \cdot \Delta T_R \cdot T_B \sqrt{n}}{f \cdot T_R^{\,2}} \qquad (17)$$

ΔT_R = Differenz der Elutionstemperaturen der zwei zu trennenden Peaks

T_B = mittlerer Siedepunkt der zwei zu trennenden Komponenten

T_R = mittlere Elutionstemperatur der zwei zu trennenden Komponenten

n = mittlere Anzahl der theoretischen Böden der zwei Peaks

f = Druckkorrekturfaktor nach James und Martin[6]

Die Autoren vernachlässigten bei ihrer Ableitung vor allem den Einfluß der Totzeit und gingen von einer mittleren Elutionsgeschwindigkeit über den gesamten Bereich des Temperaturprogramms aus. Die theoretisch berechneten Werte für die temperaturprogrammierte Auflösung von Phenanthren / Anthracen stimmen bis auf ca. 10 % mit den experimentell ermittelten Werten überein. In Gleichung (17) nimmt die Auflösung A sogar quadratisch mit fallender Temperatur zu. Hiernach sollten dünne Filme an stationärer Phase besonders für die temperaturprogrammierte Arbeitsweise geeignet sein.

Kaiser [146] schlug den Begriff der Trennzahl (TZ) als Auflösungsgröße vor.

$$TZ = \frac{t_{m+s(z+1)} - t_{m+s(z)}}{b_{0,5(z+1)} + b_{0,5(z)}} - 1 \qquad (18)$$

$b_{0,5}$ = Peakbreite in halber Höhe

TZ gibt an, wieviele Peaks bei einer Auflösung mit jeweils gleichen Retentionsabständen von 4,7 σ (Ettre [147]) noch zwischen zwei aufeinanderfolgende homologe Verbindungen getrennt werden. In der Trennzahl ist jedoch im Gegensatz zu den o.g. Auflösungsgleichungen das Kapazitätsverhaltnis k´ nicht berücksichtigt (Kaiser [148]). Deshalb können unter isothermen Bedingungen erhaltene TZ-Werte nur unter der Voraussetzung ähnlicher k´-Werte der interessierenden Homologen verglichen werden. Die von Kaiser [148] vorgenommene Verknüpfung der Trennzahl mit den von Kovats [30] definierten 100 Indexeinheiten zwischen unmittelbar aufeinanderfogende homologe Verbindungen ist streng genommen nicht statthaft. Der Grund liegt darin, daß die relativen Nettoretentionszeiten für benachbarte homologe Verbindungen selbst bei gleicher stationärer Flüssigkeit und Temperatur nicht konstant sind, sondern mit ansteigender C-Zahl der homologen Verbindungen kontinuierlich abnehmen. Damit ist aber nach Gleichung [15] die Auflösung für aufeinanderfolgende Homologe nicht konstant, zumal außerdem die Kapazitatsverhältnisse der Homologen mit wachsender C-Zahl zunehmen. Auf diesen Punkt wird ausführlich in Kapitel 5.2. eingegangen.

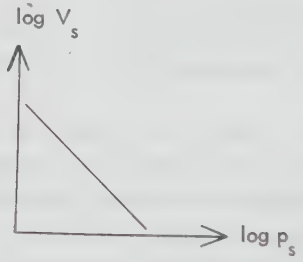
2.5. Das spezifischen Retentionsvolumen

Mit der Ableitung des spezifischen Retentionsvolumens V_g gelang es Littlewood et al.[149] frühzeitig einen Zusammenhang zwischen grundlegenden thermodynamischen Großen und chromatographisch messbaren Parametern herzustellen. In Anlehnung an die zusammenfassenden Arbeiten von Purnell[150] und Littlewood[151] soll die Aufmerksamkeit nur auf die Gleichungen gerichtet werden, die für die Elution von schwerflüchtigen Verbindungen von Bedeutung sind.

Unter Berücksichtigung des Raoultschen bzw. Henryschen Gesetzes der relativen Dampfdruckerniedrigung kann das Nettoretentionsvolumen V_s einer unter isothermen Bedingungen eluierten Substanz in die folgende Form gebracht werden:

$$V_s = \frac{R\,T\,m}{\gamma\, p_s\, M_l} \qquad (19a)$$

$$\log V_s = \log \frac{R\,T\,m}{M_l \cdot \gamma} - \log p_s \qquad (19b)$$



R = allgemeine Gaskonstante
T = absolute Saulentemperatur
m = Masse der stationären Phase
γ = Aktivitätskoeffizient des solutes in der stationären Phase
M_l = Molekulargewicht der stationären Phase (reiner Stoff)
p_s = Sättigungsdampfdruck des "solutes" bei der Säulentemperatur T
V_s = Nettoretentionsvolumen

Die beigefügte Skizze zeigt den logarithmischen Anstieg der Nettoretentionsvolumina mit abnehmendem Dampfdruck der "solutes". Theoretisch kann V_s durch eine Erhöhung des Sättigungsdampfdruckes p_s des schwerflüchtigen "solutes" erniedrigt werden. In der Praxis kann man die Dampfdrücke der "solutes" und damit die Elutionstemperaturen nicht unbegrenzt erhöhen. Limitierungen stellen

- stationäre Flüssigkeiten und /oder Desaktivierungen von geringer Temperaturstabilitat
- leichtflüchtige Anteile in hochpolymeren stationaren Flüssigkeiten
- eine Zersetzung der stationären Flüssigkeit [97,152] und/oder des Desaktivierungsmittels auf dem Glasuntergrund
- ein Abbau von Polysiloxanen durch gewisse zur Desaktivierung verwendete Phosphoniumsalze [152] und
- eine nicht ausreichende Haftfahigkeit der stationären Flüssigkeit auf der Innenwand der Glaskapillare dar.

So stellte die Entwicklung von temperaturstabilen Glaskapillaren einen wichtigen Punkt (siehe Kapitel 5.1.) dieser Arbeit dar, um auch extrem schwerflüchtige Verbindungen eluieren zu können. Als besonders günstig erwiesen sich hierfür Glaskapillarsaulen mit definierten, sehr geringen Massen an stationärer Flüssigkeit, die nach der statischen Belegungsmethode nach Bouche und Verzele [153] viel reproduzierbarer als mit dem dynamischen Quecksilberpfropfen-Verfahren [62] hergestellt werden konnten.

Durch Normierung der Gleichung 19a auf ein Gramm stationärer Flüssigkeit und 273 K erhalten wir das spezifische Retentionsvolumen V_g:

$$V_g = \frac{273\ R}{\gamma\ p_s M_L} \qquad (20a)$$

In Gleichung 20a sind der Aktivitatskoeffizient γ des "solutes" und das Molekulargewicht M_L der stationären Flüssigkeit voneinander abhangige Variable. Stark vereinfacht kann man sich vorstellen, daß die kleinen "solute"-Moleküle in ihrer Beweglichkeit in der stationären Phase um so starker eingeschrankt werden, je größer die sie umgebenden Moleküle der stationären Phase sind. Aus theoretischen Betrachtungen (siehe Littlewood [151], Kapitel 3.5. und dort zitierte Literatur) läßt sich jedoch ableiten, daß oberhalb von 1000 Dalton der Einfluß des Molekulargewichts der Moleküle der stationären Flüssigkeit auf das spezifische Retentionsvolumen vernachlassigbar gering ist. Eine experimentelle Bestatigung dieser Überlegungen lieferten Kwantes und Rijnders [154] sowie Huber und Kovats [155]. Insbesondere für hochpolymere stationare Flüssigkeiten (mittleres Molekulargewicht $\approx 10^6$), die in der Hochtemperaturgaschromatographie als "gum phases" bevorzugt Verwendung finden, läßt sich das spezifische Retentionsvolumen V_g eines "solutes" in guter Näherung wie folgt beschreiben:

$$V_g = \frac{273\ R}{p_s\ M_{sol}\ e} \qquad (20b)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes p_s ergibt sich nach Clausius - Clapeyron wie folgt:

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{H_v}{T(V_{gas} - V_{fl})} \qquad (21)$$

p_s = Sättigungsdampfdruck des "solutes"
H_v = Verdampfungsenthalpie des "solutes" aus der stationären Phase
V_{gas} = Volumen der Gasphase des "solutes"
V_{fl} = Volumen der flüssigen Phase des "solutes"

Vernachlässigt man in (21) das Volumen der flüssigen Phase des "solutes" gegenüber seiner Gasphase und nimmt man weiterhin an, daß die Verdampfungsenthalpie temperaturunabhängig ist, so erhält man durch Integration und Übergang zu dekadischen Logarithmen

$$\log p_s = - \frac{H_v}{2{,}3\ R\ T} + \text{const} \qquad (22)$$

Setzt man Gleichung 22 in Gleichung 19b ein, so ergibt sich

$$\log V_s = \frac{H_v}{2{,}3\ RT} + \text{const}' \qquad (23)$$

$$\log \frac{R\ T\ m}{M_l} = \text{const}'$$

Bei festgelegter Temperatur ist const' aber nur dann eine Konstante, wenn der Aktivitätskoeffiziert γ des "solutes" von der Konzentration in der statonären Phase unabhängig ist. Damit beschreibt Gleichung 23 die für die isotherme Gaschromatographie grundlegende Gesetzesmäßigkeit, daß der Logarithmus des Nettoretentionsvolumens (bzw. der Nettoretentionszeit) umgekehrt proportional mit der Temperatur zunimmt. Absolutbeträge von Verdampfungswärmen lassen sich

gaschromatographisch über das spezifische Retentionsvolumen nur dann bestimmen, wenn die Masse der stationären Flüssigkeit in der Trennsäule exakt bekannt ist. Im Gegensatz zu gepackten Säulen ist dies jedoch insbesondere bei Glaskapillarsäulen wegen der sehr geringen Massen an stationärer Flüssigkeit kaum möglich.

Es lassen sich aber relative Nettoretentionszeiten α bzw. Volumina für die zu trennenden Substanzen 1 und 2 als Differenz ihrer Freien Verdampfungsenthalpien $\Delta\Delta G$ aus der stationären Flüssigkeit angeben:

$$\Delta G_1 = -RT \ln K_1 = H_{v(1)} - T\Delta S_1 \qquad \Delta G_2 = -RT \ln K_2 = H_{v(2)} - T\Delta S_2$$

ΔG_1 und ΔG_2 = Freie Verdampfungsenthalpien der Substanzen 1 und 2

$H_{v(1)}$ und $H_{v(2)}$ = Verdampfungsenthalpien der in unendlicher Verdünnung vorliegenden Substanzen 1 und 2 aus der gleichen stationären Phase

ΔS_1 und ΔS_2 = Entropieänderungen der Substanzen 1 und 2 beim Übergang von der stationären in die mobile Phase

K_1 und K_2 = Gleichgewichtskonstanten der Substanzen 1 und 2 zwischen mobiler und stationärer Phase

$$\Delta G_1 - \Delta G_2 = \Delta\Delta G = RT \ln \frac{K_2}{K_1}$$

Unter Berücksichtigung von $K = k' \cdot \beta$ und $k_2'/k_1' = \alpha$ erhält man durch mehrfache Umformung

$$\ln \alpha = \frac{\Delta H_v}{R \cdot T} + \frac{\Delta\Delta S}{R} \qquad (24)$$

$\Delta\Delta G$ = Differenz der Freien Verdampfungsenthalpien der Komponenten 1 und 2

ΔH_v = Differenz der Verdampfungsenthalpien der Komponenten 1 und 2

$\Delta\Delta S$ = Differenz der Entropieänderungen der Komponenten 1 und 2 beim Übergang von der Gas- in die stationäre Phase

R = allgemeine Gaskonstante

T = absolute Temperatur

Man erkennt aus der Gleichung 24 sofort, daß auch relative Nettoretentionszeiten von der Temperatur abhängen. Da Kapillarsäulen im Vergleich zu gepackten Säulen nur einen Bruchteil an stationärer Flüssigkeit aufweisen, sollte man "solutes" bei gleicher Säulenlänge im offenen Säulentyp bei erheblich niedrigeren Temperatur und somit höherer Selektivität eluieren können. Hierauf wiesen Halasz und Schreyer [156] bereits 1961 hin. Eine ausführliche Diskussion der in dieser Arbeit mit Hilfe von Glaskapillaren gewonnenen Ergebnisse befindet sich in Kapitel 5.2.

Trägt man $\ln\alpha$ gegen 1/T auf (Gleichung 24), so sollte man aus der Steigung der Geraden die Differenzen ΔH_v der Verdampfungsenthalpien H_v von zwei "solutes" bestimmen. Für die Praxis ergeben sich jedoch folgende Schwierigkeiten:

Einerseits darf bei einer Funktion ersten Grades die Steigung (hier $\Delta H_v/R$) nicht von der Variablen (hier 1/T) abhängen. Für eine exakte experimentelle Bestimmung der Steigung sind große Temperaturintervalle erforderlich.

Andererseits sind aber Verdampfungsenthalpien und somit deren Differenzen ΔH_v - wenn auch über keinere Temperaturbereiche nur schwach - temperaturabhängig. Daher kann die Temperaturabhängigkeit nur in begrenzten Temperaturintervallen vernachlässigt werden. Beide Punkte machen in der Praxis zu einem Kompromiss erforderlich. Es wurden deswegen nur Differenzen von Verdampfungswärmen von "solutes" in Temperaturbereichen von 50 - 100 K untersucht.

2.6. Retentionsdaten in der Gaschromatographie

Die Peakposition einer eluierten Komponente wird in einem Chromatogramm durch die Retentionszeit bis zum Peakmaximum beschrieben. Unter isothermen Bedingungen setzt sich die Gesamtretentionszeit t_{m+s} einer Komponente zusammen aus der Aufenthaltszeit t_m in der mobilen und der Aufenthaltszeit t_s in der stationärer Phase. t_m ist die Zeit, in der das nicht retardierte Trägergas die Säule durchströmt. t_m hängt somit von der Geometrie der jeweils verwendeten Kapillare ab. Deshalb eignet sich Gesamtretentionszeiten nicht zur Charakterisierung von Komponenten einer Mischung. Normiert man jedoch die Nettoretentionszeit t_{si} einer zu charakterisierenden Substanz i willkürlich auf die Nettoretentionszeit t_{ss} einer Standardverbindung s, so werden in derartig ermittelten relativen Nettoretentionszeiten α_{is} nur noch die Verteilungskoeffizienten der Substanz i und der Standardverbindung s berücksichtigt.

$$\alpha_{is} = \frac{t_{s(i)}}{t_{s(s)}} = \frac{K_i}{K_s} \qquad (25)$$

Bei bekanntem Verteilungskoeffizienten K_s der Standardverbindung kann auf diese Art der Verteilungskoeffizient K_i der Substanz i bestimmt werden [157].

Nach Herington [7] wird das Verhältnis der Nettoretentionszeiten von zwei Verbindungen wie folgt wiedergegeben:

$$\alpha_{1,2,3} = \frac{t_{s(1,3)}}{t_{s(2,3)}} = \frac{p_1 \cdot \gamma_{(1,3)}}{p_2 \cdot \gamma_{(2,3)}} \qquad (26)$$

$t_{s(1,3)}$ = Aufenthaltszeit der Komponente 1 in der stationären Phase 3
$t_{s(2,3)}$ = " " " 2 " " " " " 3
p_1 = Dampfdruck der Komponente 1 bei der Elutionstemperatur
p_2 = " " " 2 " " "
$\gamma_{(1,3)}$ = Aktivitätskoeffizient der Komponente 1 in der stationären Phase 3
$\gamma_{(2,3)}$ = " " " 2 " " " " 3

Demzufolge lassen sich gegenüber der Destillation in der Gaschromatographie auch dann noch Verbindungen gleichen Dampfdruckes voneinander trennen, solange ihre Verteilungskoeffizienten zwischen mobiler und stationarer Phase Unterschiede aufweisen. Die von Evans und Smith [158] vorgeschlagene Normierung der Nettoretentionszeiten auf die Standardverbindung n-Nonan ist wegen des großen Retentionszeitunterschiedes für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe nicht geeignet. Grimmer et al. [29] schlugen Perylen, eine standig auftretende Komponente der Benzpyrenfraktion als Standardverbindung vor. Zusatzlich wird durch diese Normierung die gegenüber n-Alkanen relativ hohe Temperaturabhängigkeit der Retentionszeiten der PAKs, die bereits 1965 von Cantuti et al. [20] erkannt worden war, starker berücksichtigt.

Der Nachteil in der Verwendung von relativen Nettoretentionszeiten liegt jedoch darin, daß die Interpolationsintervalle zwischen der Totzeit und der Nettoretentionszeit der Standardverbindung i.a. sehr groß sind. Für Komponenten mit langeren Retentionszeiten als die der Standardverbindung muß außerdem über erhebliche Bereiche extrapoliert werden. Deshalb sind prazise Nettoretentionszeitangaben nur für Verbindungen mit ahnlicher Nettoretentionszeit wie die der Standardverbindung möglich.

Das von Littlewood et al.[149] vorgeschlagene spezifische Retentionsvolumen hat sich speziell in der praktischer Anwendung der Glaskapillar-Gaschromatographie nicht durchgesetzt, da die Masse an stationärer Phase in der Kapillare nicht exakt bestimmt werden kann. Die Gleichung für das spezifische Retentionsvolumen V_g läßt aber Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Retentionsdaten und ihren Temperaturabhängigkeiten gut erkennen. Grant und Vaughan[159] modifizierten Gleichung 23 durch Berücksichtigung der Troutonschen Regel von der Konstanz der Entropie am Siedepunkt (27):

$$\frac{H_v}{T_B} \approx 23 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{Mol K}}\right] \qquad (27)$$

Somit erhält man aus Gleichung 23:

$$\log V_s = \frac{10\, T_b}{R\, T_s} + \text{const} \qquad (28)$$

V_s = unter isothermen Bedingungen gemessenes Nettoretentionsvolumen
T_B = Siedepunkt der eluierten Verbindungen
T_s = Säulentemperatur
R = allgemeine Gaskonstante

Trägt man die Logarithmen der unter isothermen Bedingungen erhaltenen Elutionsvolumina bzw. -zeiten gegen die Siedepunkte der eluierten Komponenten auf, so gewinnt man mit der erhaltenen Geraden eine weitere Identifizierungshilfe. In der Gaschromatographie der PAKs erstellte Dupire[34] derartige Diagramme bereits vor 20 Jahren. Berücksichtigt man ferner die bis auf Beobachtungen von Kopp[160] aus dem Jahr 1855 zurückgehenden Beobachtungen, daß die Siedepunkte T_B vor homologen Verbindungen annähernd linear entsprechend der empirisch gefundenen Formel

$$T_B = a + b\, z \quad (a,b = \text{Konstanten};\ z = \text{C-Zahl der homologen Verbindung})$$

ansteigen, erhält man aus Formel 28:

$$\log V_s = \frac{\text{const}''(a + b\, z) + \text{const}'}{T_s} \qquad (29)$$

Gleichung 29 stellt die Grundlage des Indexsystems nach Kovats[30] dar, indem bei konstanter Säulentemperatur T_s zwischen den Logarithmen der Nettoretentionsvolu-

mina bzw. -zeiten von homologen Verbindungen (meistens n-Alkanen) auf der Basis von 100 interpoliert wird. Die Definitionsformel für den Kovats-Index einer Verbindung, die zwischen den n-Alkanen mit z bzw. z+1 C-Atomen eluiert wird, lautet:

$$I = 100\,z + 100\,\frac{\log t_{s(i)} - \log t_{s(z)}}{\log t_{s(z+1)} - \log t_{s(z)}} \qquad (30)$$

$$t_{s(z+1)} \geq t_{s(i)} \geq t_{s(z)}$$

$t_{s(z+1)}$ = Nettoretentionszeit des n-Alkans mit (z+1) C-Atomen
$t_{s(z)}$ = " " n-Alkans " z C-Atomen
$t_{s(i)}$ = " der zu indizierenden Verbindung

Bereits aus der Kovatschen Pionierarbeit [30] geht hervor, daß beim Auftragen der Logarithmen der Nettoretentionszeiten der geradzahligen n-Alkane von Butan bis Dodekan gegen die C-Zahl dieser Verbindungen nur näherungsweise eine Gerade erhalten wird. Der Grund liegt darin, daß die Differenzen der Freien Verdampfungsenthalpien der "solutes" aus der stationären Phase nicht konstant sind. Rohrschneider [161], Schomburg und Dielmann [162] und Ballschmitter et al. [163,164] wiesen später darauf hin, daß die log t_s / C-Zahl-Abhängigkeit mindestens bis n-Nonan bzw. Heptadekan nicht linear sind, sondern einen sehr leicht gekrümmten Verlauf aufweisen. Dieses Phänomen ist nicht verwunderlich, wenn man sich die Vereinfachungen bei der vorangegangenen Ableitung noch einmal vor Augen hält. Es wurde nämlich vorausgesetzt, daß

- die eluierten Verbindungen dem idealen Gasgesetz gehorchen,
- die Verdampfungsenthalpien homologer Verbindungen temperaturunabhäng und konstant sind,
- die Troutonsche Regel gültig ist und
- die Siedepunkte homologer Verbindungen streng linear ansteigen.

Nach Schomburg und Dielmann [162] sind die durch diese Nichtlinearitat bedingten Meßfehler von maximal 0,3 Indexeinheiten jedoch relativ gering.

Daten zur Temperaturabhängigkeit von Kovats-Indexwerten sind in zahlreichen Arbeiten für verschiedene Verbindungsklassen angegeben, um durch Extrapolation Indices auch für weitere Temperaturbereiche vorhersagen zu können. Die meisten Autoren stellen eine Zunahme der Indexwerte mit wachsender Temperatur fest, während Takacs et al. [165,166] sowie Rang und Mitarbeiter [167] umgekehrt proportionale Abhängigkeiten der Indexwerte von der Temperatur ermittelten.

Kovats [30] selbst berichtet von einer weitgehenden Temperaturunabhängigkeit seiner Indexwerte. In einem Übersichtsartikel werteten Mitra und Saha [168] das in mehreren Arbeiten beschriebene Temperaturverhalten der Indexwerte graphisch aus. In der entscheidenden Auftragung der Indexwerte sowohl gegen T als auch gegen 1/T ist jedoch die 1/T-Abszisse falsch kalibriert. Damit erweist sich dieser Artikel zur Beantwortung der Frage, ob sich die Indices proportional oder umgekehrt proportional zur Temperatur verhalten, als wertlos. Hively und Hinton [169] kamen in einer statistischen Untersuchung ihrer Meßdaten zu dem Schluß, daß nicht entschieden werden kann, ob ihre gemessenen Indices sich proportional oder umgekehrt proportional zur Temperatur verhalten (vergleiche Kapitel 5.3.). Da sich die Indexwerte nach Kovats [30] einerseits analog den Verdampfungswärmen verhalten, andererseits aber aus den Logarithmen der Nettoretentionsvolumina bzw. -zeiten berechnet werden, ist aus Gleichung 23 sofort ersichtlich, daß beide Argumentationsweisen berechtigt sind.

Sowohl zur Bestimmung von relativen Nettoretentionszeiten als auch von Indexwerten ist die Kenntnis der Totzeit erforderlich. Ein Vergleich der Definitionsgleichungen beider Großen (Gleichungen 25 und 30) zeigt sofort, daß sich geringfügige Ungenauigkeiten in der Totzeitbestimmung bei der Berechnung der Indexwerte bei weitem nicht so stark wie bei der Ermittlung der relativen Nettoretentionszeiten bemerkbar machen.

Bei Indexbestimmungen führen jedoch in der Praxis sehr häufig andere Faktoren zu größeren Ungenauigkeiten, die zuvor ausgeschaltet werden sollten. So lassen sich bei der Herstellung von gaschromatographischen Säulen trotz gleicher Herstellungsverfahren und stationären Phasen geringe Polaritätsschwankungen von Säule zu Säule nicht ganz vermeiden. Zum Beispiel betrugen die Standardabweichungen von 20 kürzlich am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung hergestellten OV 101-Kapillarsäulen jeweils 1,2 Indexeinheiten für Benzol und Toluol. Diese Streuungen werden durch unterschiedlich gute Desaktivierungen und nicht völlig vergleichbare Filmdicken bei den einzelnen Säulen verursacht und können für starker polare Verbindungen noch weiter ansteigen. In Abbildung 3 (siehe Anhang 1) sind die Indexwerte von Benzol und Butanol gegen die Filmdicken von OV 101 - Glaskapillaren aufgetragen (Herkunft H. Husmann). Man erkennt, wie sich im Filmdickenbereich unterhalb von 150 nm die adsorptiven Eigenschaften der Glasoberflache insbesondere für Butanol immer starker bemerkbar machen und zu sehr hohen Indexwerten führen. Weitere systematische Fehler werden durch Auswertung von unsymmetrischen, d.h. "überlasteten" oder vertailten Peaks und durch unzulanglichen Kontrollen der Ofentemperatur verursacht. Der zuletzt genannte Punkt macht sich besonders bei stark temperaturabhangigen Indexwerten bemerkbar. Eine extrem starke Temperaturabhangigkeit der Indexwerte gerade von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen ist aus den graphischen Auftragungen

von Cartuti et al.[20] ersichtlich. Leider können diese Werte nicht für andere Laboratorien benutzt werden, da exakte Zahlenangaben fehlen. Kürzlich von Lee et al.[105] publizierte Ergebnisse deuten ebenfalls die Schwierigkeiten an, auf verschiedenen Kapillaren, die aber alle mit der gleichen stationären Flüssigkeit belegt worden waren, identische Indexwerte von PAks zu erhalten.

Ein vollständiger Zusamenhang zwischen der Struktur von drei und mehrkernigen PAKs und ihrem Elutionsverhalten ist bislang noch nicht aufgestellt worden. Selbst mit den von Randic[170] entwickelten "connectivity indices", die die Topographie von Molekülen berücksichtigt, gelang es Racecki et al.[108] nicht, die richtige Elutionsreihenfolge von Benzo(e)- und -(a)pyren und anderen PAK-Isomeren vorauszusagen. Kürzlich veröffentlichten Engelwald und Mitarbeiter[106] auf Glaskapillarsäulen gemessene Indexwerte von Alklylnaphthalinen und -azulenen. Die Autoren konnten für die Di- und Trimethylderivate einen Zusammenhang zwischen Struktur und Retentionsindices herstellen, doch mußten zusätzlich Inkremente zweiter Ordnung (Schomburg[171]) in Anspruch genommen werden; selbst dann gilt der gefundene Zusammenhang nur für jeweils eine Meßtemperatur der Autoren.

Schon frühzeitig setzte sich in der Gaschromatographie von PAKs die temperaturprogrammierte Arbeitsweise durch, um Gemische von weiten Siedebereichen in einem Lauf zu erfassen. Ausgehend von der Beoabachtung, daß unter diesen Bedingungen homologe Verbindungen in (ungefähr) gleichen Abständer eluiert werden, schlugen van den Dool und Kratz[172] vor, die zwischen homologen Verbindungen eluierten Substanzen durch lineare Interpolation zu charakterisieren. Die Definitionsformel für diese linearen Indices lautet:

$$I = 100 \frac{t_{s(i)} - t_{s(z)}}{t_{s(z+1} - t_{s(z)}} + 100\ z \qquad (31)$$

$$t_{s(z+1)} \geq t_{s(i)} \geq t_{s(z)}$$

$t_{s(z+1)}$ = Nettoretentionszeit des Homologen mit (z+1) C-Atomen, das nach der zu indizierenden Substanz i eluiert wird

$t_{s(i)}$ = Nettoretentionszeit der zu indizierenden Substanz

$t_{s(z)}$ = Nettoretentionszeit des Homolgen mit z C-Atomen, das vor der zu indizierenden Substanz eluiert wird.

Lineare Indices können jedoch nur dann bestimmt werden, wenn das Temperaturprogramm unmittelbar zu Beginn des Chromatogramms gestartet wird. Isotherme Vor- und Nachlaufzeiten bewirken ein "logarithmisches" Elutionsverhalten, das von dem "linearen" Elutionsverhalten der "solutes" während des Temperaturprogramms überlagert wird. Bei der kürzlich erschienenen Publikation von Beernaert [103] wurde dieser Punkt nicht beachtet, obwohl die Temperaturprogrammierung erst nach einem isothermen Vorlauf erfolgte. Mutton [104] publizierte kürzlich lineare Indexwerte für zwei- und dreiringige PAKs auf polaren stationaren Phasen.

Guiochon [173] zeigte bereits 1964, daß die linearen Indices nicht mit den nach Kovats [30] auf logarithmischer Basis ermittelten Indices identisch sind. Der Autor gab einen ungefahren Umrechnungsfaktor für die beiden Indexsysteme an. Exakte Umrechnungen vom logarithmischen in das lineare Indexsystem und umgekehrt sind mit dem empirisch ermittelten Umrechnungsfaktor jedoch nicht möglich. Diese Einschränkung wurde von Cantuti et al. [20] gerade für den wichigen Bereich 4 - 5ringiger PAKs bestatigt.

Schon Habgood und Harris [174] hatten für die PAK-Gaschromatographie vorgeschlagen, bei Temperaturprogrammierung linear zwischen aufeinanderfolgende Poly-p-Phenyle zu interpolieren. In Analogie schlugen Lee et al. [105] vor, zwischen den Polyzyklen Naphthalin, Phenanthren, Chrysen und Picen bei Temperaturprogrammierrung linear zu interpolieren. Dieser Vorschlag ist aus drei Gründen praxisnäher als der zuvor genannte:

1) die genannten, kondensierten PAKs kommen in fast allen zu untersuchenden PAK-Gemischen vor, nicht jedoch die Polyaryle
2) die annellierten PAKs lösen sich erheblich besser als die Arylverbindungen
3) die starke Temperaturabhängigkeit der Retentionsdaten von kondensierten PAKs wird auf diese Weise herausgemittelt.
4) die Interpolationsintervalle sind kleiner

Die Einführung eines solchen theoretisch nicht begründeten linearen Indexsystems ist aber ausschließlich aus praktischen Gründen gerechtfertigt. Einfache Korrelationen zwischen diesen Retentionsdaten und der Struktur von PAKs sind nicht zu erwarten.

3. Verfahren zur Herstellung von Glaskapillarsäulen unter dem Aspekt der Hochtemperatur-Gaschromatographie.

Die physikalischen und chemischen Grundlagen der verschiedenen Herstellungsprozesse und Methoden zur Belegung von Glaskapillaren sind bislang nur unvollständig erforscht. Vielmehr sind die meisten Verfahren empirisch ermittelt worden, um auf unterschiedliche Probentypen abgestimmte Kapillarsäulen zu erhalten. Gerade deshalb wird in diesem Kapitel versucht, die Entwicklung der Herstellung von temperaturstabilen Glaskapillarsäulen aufzuzeigen, die zur Elution von schwerflüchtigen Verbindungen geeignet sind. Hierbei möchte ich zwischen Glaskapillaren, die keine stationäre Flüssigkeit und/oder organisch-chemische Desaktiverungsschicht enthalten, und Glaskapillarsäulen, die damit versehen sind, unterscheiden.

3.1. Herstellung von Glaskapillaren

Glaskapillaren von kreisformigem Querschnitt werden auf Maschinen gezogen, die sich in ihren Konstruktionen an die Destysche Apparatur [175] anlehnen. Obwohl Golay in seinen Pionierpublikationen [11,12] bereits aus theoretischen Überlegungen ableitete, daß man mit Kapillaren von nichtkreisformigem Querschnitt geringere, d.h. bessere hetp-Werte erhalten sollte, sind erst in den letzten Jahren einzelne Versuche bzw. Vorschlage von Desty und Douglas [176], Du Plessis et al. [177] und Janik [178] in dieser Hinsicht unternommen, bzw. unterbreitet worden. Aufgrund sehr großer experimenteller Schwierigkeiten haben sich die Vorstellungen der genannten Autoren aber in der Praxis nicht durchgesetzt. Für die Gaschromatographie schwerflüchtiger Verbindungen sind bisher ausschließlich Kapillarsäulen mit kreisformigem Querschnitt verwendet worden, die gegenüber anderen Kapillargeometrien ein höheres Volumen- / Oberflächenverhaltnis aufweisen. Damit sind automatisch größere Phasenverhältnisse gewährleistet, die sich für eine schnelle Elution von Verbindungen mit niedrigen Dampfdrucken als günstig erweisen (siehe Kapitel 2.1.).

3.2. Modifizierung der Glasoberfläche

Im Zuge der Kapillarsäulenherstellung hat man versucht, stationäre Phasen sowohl auf glatten als auch auf verschieden stark aufgerauhten Oberflächen aufzutragen. Jedoch läßt sich auf glatten Oberflächen nur eine beschränkte Auswahl an stationären Flüssigkeiten auftragen, wie es Farre - Ruis et al. [179], Rutten et al. [180, 181] sowie Simon und Szepesy [182] ausgehend von den Zismanschen Oberflächenspannungsarbeiten [183] erprobt und diskutiert hatten.

Nach Überlegungen von Zisman [183] wird die homogene Benetzung einer Oberfläche mit einer Flüssigkeit erst dann ermöglicht, wenn die Oberflächenkräfte die intermolekularen Wechselwirkungskräfte in der Flüssigkeit übersteigen. Wenzel [184] führte aus, daß sich besonders schwer benetzende stationäre Flüssigkeiten wie Polyester leichter auf rauhen als auf glatten Oberflächen fixieren lassen, da der Kontaktwinkel zwischen stationärer Flüssigkeit und Oberfläche verringert wird. Außerdem vergrößert man durch Aufrauhen die inneren Oberflächen von Kapillaren, um mehr an stationärer Flüssigkeit in dennoch geringen Filmdicken aufzutragen. Aus diesen Überlegungen heraus sind die verschiedensten Verfahren entwickelt worden. Sie lassen sich wie folgt aufgliedern:

- Aufbringung oder Ausfällung eines extrem feinpartikulären Niederschlages auf der Glasoberfläche
- Behandlung der Glasoberfläche mit Säuren aus der Gasphase
- Behandlung der Glasoberfläche mit Säuren aus der flüssigen Phase
- Einwirkung von basischen Lösungen auf die Glasoberfläche
- Thermische Zersetzung von aliphatischen Organohalogenverbindungen unter Abspaltung von Kohlenstoff und Halogenwasserstoff

3.2.1. Aufbringen eines extrem feinpartikulären Niederschlages auf der Glasoberfläche

Diese Arbeitsrichtung wurde durch die früher Versuche von Horvath und Halasz [185,186] begründet. Die Autoren hatten relativ dicke Schichten an Trägermaterial, das zuvor mit stationärer Phase belegt worden war, in Metallkapillaren aufgebracht.

In den späteren Arbeiten, die in Tabelle 2 (siehe Anhang 1) aufgeführt sind, versuchte man jedoch bedeutend dünnere Schichten (µ-Bereich) aus erheblich feinkornigerem Tragermaterial in Glaskapillaren zu erzeugen. Im Arbeitskreis von Horning [188,189] konnte die Qualität der Säulen sowohl in Hinblick auf ihr Trennvermogen, als auch in Hinblick auf ihr Adsorptionsverhalten von polaren "solutes" dadurch verbessert werden, daß man zuerst feindisperses Material auf Kieselgurbasis auf die Kapillarinnenoberfläche auftrug und erst anschließend die Belegung mit stationärer Phase durchführte. Seitdem benutzt man nur noch diese Zweistufenmethode. Nach den Erfahrungen von Vidal-Madjar et al. [47] und Goretti [192] eignet sich graphitierter Ruß wegen seiner hohen Adsorptivitat gegenüber Aromaten nicht als Zwischenschicht für die PAK-Analytik.

Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die Inertheit der behandelten oder unbehandelten Glasoberflachen gegenüber der stationären Flüssigkeit. Anhand von standardisierten Messungen des Saulenblutens konnten wir zeigen [97], daß unbehandeltes Alkaliglas und eine darauf "in situ" aufgebrachte sehr dünne Schicht an Bariumkarbonat (Grob [197]) zu einer besonders schnellen Zersetzung des Dimethylpolysiloxans OV 101 oberhalb von 240 °C führt, wie die Empfindlichkeit von Polysiloxanen gegenüber Alkalien generell bekannt ist. Venema [152] bestätigte unsere Ergebnisse innerhalb weniger Monate. Damit dürfte der negative Einfluß des von Grob [197] und Badings et al. [201] propagierten Bariumkarbonats bzw. Wasserglases auf die Temperaturstabilität auf die in der Hochtemperaturgaschromatographie bevorzugten, apolaren Dimethylpolysiloxane hinlänglich untermauert sein. Wieweit die von Kaiser [187], Cronin [191] und Deelder et al. [194] verwendeten, auf Kieselgurbasis beruhenden Materialien speziell bei hohen Temperaturen Polysiloxane zersetzen, hängt somit wahrscheinlich von der Elementarzusammensetzung der Diatomenerden ab.

3.2.2. Behandlung der Glasoberfläche mit gasformigen Halogenwasserstoffen

Diese Art der Oberflächenmodifizierung von zumeist Alkaliglaskapillaren war von Tesarik und Novotny [203] begonnen worden und ist seitdem in mehreren Arbeitskreisen untersucht und weiterentwickelt worden. Die meisten Autoren ätzen mit Chlor-, nur wenige mit Fluorwasserstoff. Dabei werden die an der Kapillarinnenwand befindlichen bzw. durch Hitzeeinwirkung dorthin diffundierenden Metalloxyde [204] (im wesentlichen Na_2O und CaO) unter Bildung von Wasser zu den entsprechenden Chloriden umgewandelt. In Tabelle 5 (siehe Anhang 1) sind die wesentlichen Arbeiten in chronologischer Reihenfolge aufgeführt. Bereits frühzeitig erkannten Alexander und Rutten [181], daß sich Borsilikatglas kaum, Alkaliglas dagegen gut mit HCl-Gas ätzen läßt. Die meisten Autoren atzen statisch, d.h. das

Gas wird bei Zimmertemperatur in die Kapillare geleitet, die Enden abgeschmolzen und anschließend über mehrere Stunden im Temperaturbereich von 250 - 450 °C geätzt. In Optimierungsversuchen erzielten Marshall und Parker [206,209], sowie Franken, Rutten und Rijks [195] die dichteste Belegung an Natriumchloridkristallen bei 350 °C und einer Ätzdauer von 2 Stunden.

Das von Schomburg et al. [62] entwickelte dynamische Verfahren arbeitet dagegen im kontinuierlichen Chlorwasserstoffluß durch die offene Kapillare. Der hohe Überschuß an gasförmigem Chlorwasserstoff und die permanente Entfernung des Reaktionswassers sollten somit das Reaktionsgleichgewicht erheblich weiter auf die Seite der Reaktionsprodukte als bei der statischen Ätzmethode verschieben. Zudem begünstigen die während des dynamischen Verfahrens angewendeten höheren Temperaturen die Diffusion der Na^+-Ionen aus dem Glas an die Oberfläche [204]. Für diese Hypothese sprechen auch die relativ hohen, von mir ermittelten Na- und Ca-Werte [109], die nach mehrmaligem Herauswaschen der gebildeten Halogenide mit Wasser röntgenfluorometrisch bestimmt wurden (siehe Kapitel 5.1.).

Bei der Umsetzung mit Chlorwasserstoff ist jedoch zusätzlich die in Relation zu den beobachteten NaCl-Mengen enorm große Glasoberfläche zu berücksichtigen. Nach Vorstellungen von Sendt [211] geschieht der Austausch von Na^+ durch H^+ im Glas wie folgt:

$$2\ \text{-Si-O}^-\ Na^+ \xrightarrow[-2\ Na^+]{+2\ H^+} \text{-Si-OH} + \text{HO-Si-} \xrightarrow{-H_2O} \text{-Si-O-Si-}$$

Durch die im zweiten Reaktionsschritt ausgebildeten Si-O-Si Bindungen sollen nach Ausführungen des Autors und nach jüngsten Erkenntnissen von Marshall et al. [210] bereits relativ inerte Oberflächen erhalten werden, die einen weiteren Angriff des HCl-Gases auf tiefere Schichten des Glases unterhalb der Oberfläche verhindern. Tatsächlich erkennt man aus den Ergebnissen von Franken et al. [195] und aus meinen Versuchen [109], daß bei der dynamischen Ätzung nach einer gewissen Reaktionszeit keine nennenswerten Mengen an NaCl mehr gebildet werden.

Wie bereits erwähnt, zeigten jedoch Schomburg et al. [97], daß unbehandelte, sowie HCl- bzw. HF- geätzte Alkaliglaskapillaren die zur Elution von schwerflüchtigen Verbindungen bevorzugten, schwach polaren Dimethylpolysiloxane oberhalb von 230 °C zunehmend stark zersetzen, wenn keine weiteren Maßnahmen ergriffen werden. Damit eignen sich aber auf herkömmliche Art und Weise hergestellte Alkaliglaskapillaren nicht für die Elution von schwerflüchtigen Verbindungen und somit auch nicht für die Analytik von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Bei der statischen Ätzmethode hingegen ist die zur Verfügung stehende HCl- und damit die maximal erzielbare NaCl-Menge begrenzt. Folgt man der Sendtschen Vorstellungen auch hier, so muß der zweite Reaktionsschritt, der zur -Si-O-Si -Bildung führt, wegen des nicht zu entfernenden Reaktionswassers reversibel verlaufen. Dadurch wäre stets ein gewisser Anteil an offenen SiOH Oberflächenstrukturen vorhanden. Diese offenen Strukturen könnten einen weiteren Austausch von Na^+ durch H^+ begünstigen. Die von Franken et al.[195] sowie Marschall und Parker[206,209] relativ hohen gefundenen Natriumchloridmengen stützen die zuletztgenannte Hypothese.

Aufbauend auf den von Schomburg, Husmann und Weeke[208] gefundenen Desaktivierungseffekt einer an die HCl-Ätzung anschließende HF-Behandlung aus der Gasphase konnte ich noch inertere Oberflächen erhalten[109]. Zu diesem Zweck wurden die die während der HCl-Ätzung an der Glasoberfläche gebildeten Metallhalogenide mit Wasser entfernt und erst nach einer anschließenden Trocknung im Stickstoffstrom bei 350 - 400 °C mit stark verdünntem Fluorwasserstoff (weniger als ein Volumenprozent in Stickstoff) erneut geätzt[100,109].

3.2.3. Behandlung der Glasoberfläche mit aciden Solventien

Diese Art der Oberflächenbehandlung von Glaskapillaren geht auf Versuche von Kiselev et al.[212,213] zurück, die für gasadsorptionschromatographische Untersuchungen Borsilikatglaskapillaren mit wässriger Salzsäure behandelt hatten. Die Autoren verzichtete dementsprechend auf eine Belegung mit einer stationären Flüssigkeit. Inzwischen hat man die inneren Oberflächen von Kapillaren, die aus verschiedenen Glassorten gefertigt wurden, auf unterschiedliche Art und Weise mit aciden Reagentien modifiziert. Häufig hat man jedoch diesen Schritt mit anderen in der Säulenherstellung gekoppelt. Einen Überblick ergibt Tabelle 4 (siehe Anhang 1).

In den aufgeführten Arbeiten lassen sich nur wenige Gemeinsamkeiten feststellen. Überdies ist die Wirksamkeit der verschiedenen Ätzmethoden nicht Schritt für Schritt, sondern nur an den fertigen Säulen verglichen worden, die in den meisten Fällen wiederum für spezielle Anwendungen hergestellt worden waren. Diese Einschränkung muß betont werden, da nahezu jeder Arbeitskreis unterschiedliche Kriterien zur Beurteilung seiner Glaskapillaren heranzieht. In den Arbeiten von Heckman et al.[217], Onuska et al.[83,219] und Grob[222] deutet sich lediglich an, daß sich eine Behandlung mit wäßriger Salzsäure bei höheren Temperaturen in Kombination mit anderen Schritten der Oberflächenmodifizierung von Glaskapillaren positiv für das Elutionsverhalten von polaren "solutes" auswirkt.

In der präparativen Chemie ist allgemein bekannt, daß Polysiloxane auch durch Säuren abgebaut werden. Grob [222] und Venema [152] zeigten, daß bereits geringste Spuren an Salzsäure stationäre Flüssigkeiten auf Polysiloxanbasis schnell zersetzen. Aufgrund dieser Erfahrungen müssen nach der Oberflächenbehandlung der Kapillaren mit aciden Solventien auch die geringsten Säureüberschüsse sehr sorgfältig beseitigt werden.

3.2.4. Behandlung der Glaskapillaren mit Basen

Basische Lösungen greifen Glas im allgemeinen stärker als Säuren an. Deshalb wurde in den Anfängen der Glaskapillar-Gaschromatographie auch Oberflächenmodifizierungen mit wäßrigem Ammoniak (Mohnke und Saffert [223]) und Natronlauge (Brunner und Cartoni [123]) vorgenommen. Die in der Hochtemperaturgaschromatographie bevorzugt verwendeten Polysiloxane zersetzen sich aber bei höheren Temperaturen besonders schnell auf alkalisch behandelten Glasoberflächen. Damit ist diese Art der Oberflächenmodifizierung nicht zur Herstellung von temperaturstabilen Glaskapillarsäulen, wie sie für die PAK-Analytik benötigt werden, geeignet. Onuska et al. [220] zeigten später in systematischen Untersuchungen, wie durch Ätzung einer Glaskapillare mit Natronlauge nach vorhergehender Behandlung mit Salzsäure das Elutionsverhalten von polaren Verbindungen zusätzlich erheblich verschlechtert wird. Lediglich für das Elutionsverhalten von Aminen bewerteten Mistryukow et al. [218] den Einfluß von stark alkalischer Alkalilauge nach einer Ätzung von Borsilikatglaskapillaren mit Flußsäure als positiv.

3.2.5. Behandlung der Glaskapillaren durch thermische Zersetzung von Organohalogenverbindungen

Bereits 1965 berichtete Grob [224] von einer Berußung von Glaskapillaren durch thermische Zersetzung von Dichlormethan unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Kohlenstoff bei erhöhten Temperaturen. Dieses Verfahren erwies sich aber in vielen Arbeitskreisen als schlecht reproduzierbar, so daß man später nach der Arbeit von Tesarik und Novotny [203] fast ausschließlich 2-Chlor-,1,2,2'-Trifluoräthyl-methyläther thermisch zersetzte. Schieke und Pretorius [225, 226] steigerten später die Zersetzungstemperatur in den geschlossenen Kapillaren auf 400°C und erhielten extrem stark aufgerauhte Glasoberflächen ("whiskers"). Die Entwicklung der durch thermische Zersetzung von Organohalogenverbin-

dungen modifizierten Glasoberflächen ist in Tabelle 5 (siehe Anhang 1) wiedergegeben.

Nach Schulte [196] weisen durch thermische Zersetzung des Ätzathers hergestellte Kapillaren jedoch ein hohes Adsorptionsverhalten für polare Stoffe auf. Parallel dazu erhielten Krupcik et al. [207] für chlorierte Biphenyle unter isothermen Bedingungen höhere Indexwerte als auf Kapillaren, die vor der Belegung mit der gleichen stationären Phase mit gasförmigem Chlorwasserstoff geätzt worden waren. Sandra et al. [227, 228] entwickelten jedoch für "whiskers"-Kapillaren spezifische Desaktivierungsmethoden unter Verwendung von speziellen ß-Hydroxylaminen, die aber auch nur bis maximal 250 °C temperaturstabil sind. Dank der extremen Rauhigkeit konnten diese Kapillaren mit nahezu jeder kommerziell erhältlichen stationären Phase - einschließlich der sehr schwer aufzutragenden Nitrilpolysiloxane - belegt werden. Oberhalb von 250 °C lassen sich jedoch derartig desaktivierte Kapillaren wegen der thermischen Zersetzung der Desaktivierungen nicht über längere Zeitspannen betreiben.

3.3. Desaktivierungen von Glaskapillaren

In der Kapillar-Gaschromatographie erwies sich unter den Säulenmaterialien Glas als erheblich inerter als Metall. Trotzdem bedarf es selbst für Glaskapillaren spezieller Desaktivierungsmittel, um polare Verbindungen tailingfrei zu eluieren. Diese Desaktivierungsmittel stellen organische Siliziumverbindungen, bifunktionelle, schwerflüchtige organische Verbindungen mit hydrophoben und hydrophilen Molekülresten, oder sonstige, empirisch gefundene Produkte zur besseren Haftvermittlung dar.

Silylierungen von Glaskapillaroberflächen gehen auf entsprechende Versuche von Kiselev et al. [212] zurück, um Trägermaterialien für gepackte Säulen zu modifizieren. Unter den organischen Desaktivierungsmitteln fand die von Cronin [229] eingeführte Behandlung der Glaskapillaren mit Polyäthylenglykolen eine breite Anwendung. Dieses Verfahren stützt sich ebenfalls auf die Desaktivierung von Tragermaterialien für gepackte Säulen nach Aue [230]. Eine Übersicht ergeben Tabellen 6 und 7 (siehe Anhang 1).

Für die Silanisierungen der Glaskapillaren erscheinen zwei Aspekte wichtig:

1) Es lassen sich nach dem von Novotny und Bartle [234] entwickelten Ähnlichkeitsmodell (≙ similia solvuntur) nur dann stationäre Phasen auf der silanisierten Glasoberflache in gleichmäßigen Filmen auftragen, wenn die Moleküle der stationären Flüssigkeit die gleichen Endgruppen wie die chemisch an die

Glasoberflache gebundenen Silanisierungsreagentien aufweisen. So lassen sich z.B. nach Welsch et al. [235] stärker phenylsubstituierte stationäre Flüssigkeiten nur dann gut auf Glasoberflachen auftragen, wenn sie zuvor mit Tetraphenyldimethyldisilazan derivatisiert worden waren. Entsprechende Beoabachtungen machte Grob [222,255]. In konsequenter Fortsetzung des zuvor genannten Ähnlichkeitsmodells desaktivierten Schomburg et al.[109,239] Glaskapillaren durch eine thermische Zersetzung der später zu belegenden stationaren Flüssigkeit. Dabei gelang es, eine Reihe von stationaren Flüssigkeiten unterschiedlicher Polaritat in gleichmäßigen Filmdicken in Glaskapillaren aufzutragen.

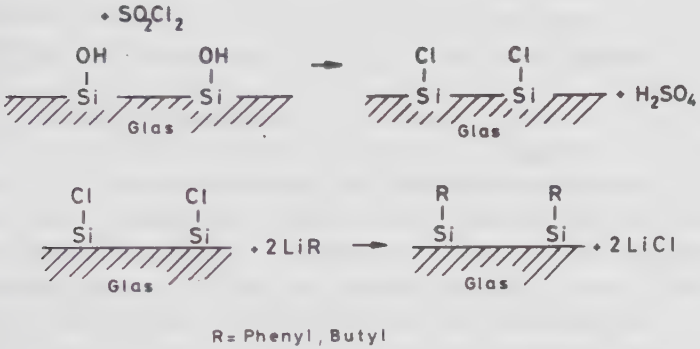
2) Temperaturstabile Silanisierungen können nur unter drastischen Reaktionsbedingungen erzielt werden, wie es die Ergebnisse von Grob [222,237], Schomburg und Mitarbeitern [109,239] und Verzele et al. [258] zeigen. Durch diese Maßnahmen lassen sich thermisch stabile Desaktivierungen herstellen, denen eine große Bedeutung für die Hochtemperaturgaschromatographie und damit der PAK-Analytik einschließlich der polareren Heterocyclen zukommt. Auf der anderen Seite beobachtete Grob[222, 237] bei seinen durch Silylierung bei 400 °C desaktivierten Glaskapillaren relativ niedrige "coating efficiency" - Werte. Dies kann sich als Nachteil bei der Analyse von extrem komplizierten Gemischen herausstellen.

Die Verwendung von organischen Desaktivierungsmitteln zur verbesserten Elution von polaren "solutes" geht auf frühe Arbeiten von Averill [241] zurück. Eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Arbeiten, die seitdem erschienen sind, befindet sich in Tabelle 7 (Anhang 1). Die besonders stark verbreiteten Desaktivierungen mit Polyathylenglykolen mit einem mittleren Molekulargewicht bis zu 20 000 zersetzen sich jedoch zunehmend stark oberhalb von 230 °C. So wird in der "pepping up" - Variante nach Franken et al. [248] das auf Tragermaterial aufgezogene Polyäthylenglykol im Einspritzblock oberhalb von 230 °C absichtlich zersetzt, damit die leichtflüchtigen Abbauprodukte im Trägergasstrom auf die Innenwand der Kapillare gelangen und diese desaktivieren. Desaktivierungen auf der Basis von ß-Hydroxylaminen nach Verzele et al. [227] zersetzen sich ebenfalls oberhalb von 250 °C. Benzyltriphenylphosphoniumchlorid ist nach den thermogravimetrischen Untersuchungen von Malec [245] bis 320 °C stabil, baut aber nach den Beobachtungen von Venema [160] Polysiloxane bereits bei 260 °C ab. Aus den genannten Gründen eignen sich deshalb die aufgeführten, traditionellen Desaktivierungsmittel auf organisch-chemischer Basis generell nicht für die Hochtemperatur-Gaschromatographie. Kürzlich berichteten Arrendale und Mitarbeiter [249] von der Anwendung eines Polyathylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von $4 \cdot 10^6$ als Desaktivierungsmittel. Dieses Produkt war von Verzele et al. [250] eingeführt worden. In meinen Untersuchungen konnte ich diese stationäre Flüssigkeit kurzzeitig bis ca. 290 °C betreiben. Es wird sich in der Zukunft zeigen müssen, inwieweit sich dieses Produkt als Desaktivierungsmittel für die hochtem-

peraturgaschromatographie eignet.

Grob [244] berichtete 1968 von Desaktivierungsversuchen von Glaskapillaren durch Schaffung einer Si-C Bindung zwischen den Si-Atomen der Glasoberfläche und

Abbildung 4: Frühe Desaktivierungsversuche nach Grob [244] mit chemisch an die Glasoberfläche gebundenen Alkyl- und Arylresten



organischen Resten über folgende Zweistufenreaktion (Abbildung 4): Jedoch zersetzten sich die Kapillaren mit derartigen Desaktivierungsschichten oberhalb von 160 °C innerhalb von wenigen Tagen und sind somit nicht für Hochtemperaturanwendungen zu verwenden.

3.4. Belegung der Kapillaroberflächen mit stationärer Flüssigkeit

Für die Belegung der vorbehandelten Kapillaren mit stationären Flüssigkeiten sind zwei verschiedene Verfahren bekannt. Bei der dynamischen Belegungsmethode nach Dijkstra et al. [251] wird eine relativ hochkonzentrierte Lösung der stationären Phase in einem Pfropfen durch die Kapillare gedrückt, wobei ein bestimmter Anteil an der Glaswand haften bleibt. Von Kaiser [252] empirisch aufgestellte Formeln zur Berechnung der mittleren Filmdicke erwiesen sich nach gründlichen, voneinander unabhängigen Untersuchungen von Bartle [253] und Blomberg [254] als nicht ausreichend.

Die dynamische Belegungsmethode wurde von Schomburg und Husmann [62] durch Nachschieben eines Quecksilberfadens unmittelbar hinter dem Pfropfen mit der stationären Flüssigkeit entscheidend verbessert. Mit dieser "mercury plug" -Methode erhalt man sehr viel gleichmäßigere Filme, was sich in niedrigeren hetp -Werten äußert. Man stellt sich vor, daß die stationäre Flüssigkeit durch das Quecksilber an die Innenwand gedrückt und gleichmäßiger verteilt wird. Heutzutage wird dynamisch fast ausschließlich nach der Quecksilberpfropfenmethode belegt. Eine exakte Vorausbestimmung der Filmdicke ist auch bei diesem Verfahren allerdings nicht möglich.

Bei der statischen Belegung hingegen wird die Kapillare vollständig mit einer sehr verdünnten Lösung der stationären Flüssigkeit gefüllt und anschließend das leichtsiedende Lösungsmittel auf unterschiedliche Art und Weise verdampft. Dadurch läßt sich die Masse an stationärer Flüssigkeit sowie die mittlere Filmdicke recht genau bestimmen (Blomberg [254]). Mit dieser Methode lassen sich auch extrem viskose oder sehr schlecht losliche stationäre Flüssigkeiten belegen, die in der Hochtemperaturgaschromatographie relativ häufig Verwendung finden. Für diese Belegungsmethode sind bereits von Golay [12], Bouche und Verzele [153], Ilkova und Mistryukov [255], sowie Jennings et al. [256] verschiedene Vorschläge zur praktischen Durchführung unterbreitet worden. Von den statischen Verfahren ist die Methode nach Bouche und Verzele [153] am weitesten verbreitet.

Mehrere Autoren erhielten in voneinander unabhangigen Arbeiten speziell für hochviskose Polysiloxane mit der statischen Belegungsmethode niedrigere, d.h. bessere hetp-Werte als mit der Quecksilberpfropfenmethode [62]. Dies konnte ich bestätigen (siehe Kapitel 5.1.).

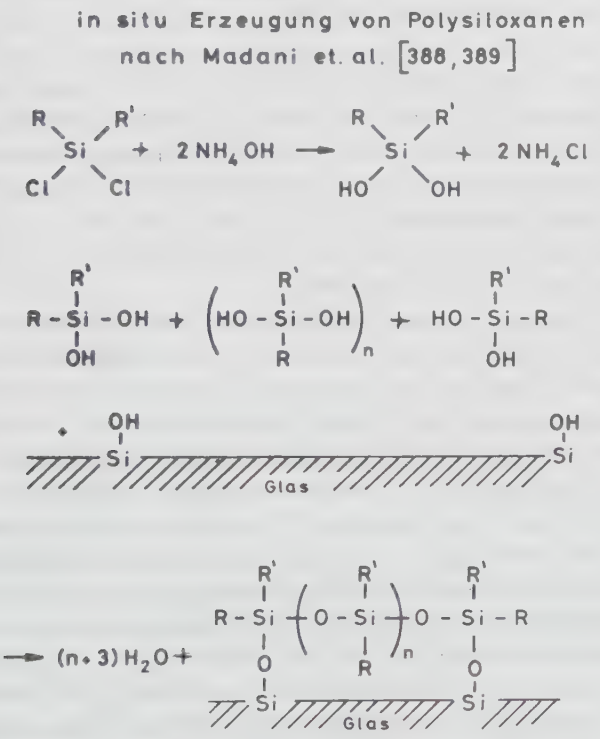
3.5. Chemisch gebundene stationäre Phasen in der Kapillar-Gaschromatographie

Die chemische Bindung von stationaren Flüssigkeiten an der Innenwand der Glasoberflache kann als eine Weiterentwicklung der in Abschnitt 3.3 geschilderten Versuche zur Beseitigung von aktiven Si-OH-Gruppen aufgefaßt werden. Im Gegensatz zu den Desaktivierungsversuchen verzichtet man jedoch auf eine nachtragliche Belegung mit stationären Flüssigkeiten.

Bislang hat man versucht, die stationären Phasen sowohl über Si-O-C -Bindungen als auch direkt über Si-C-Bindungen an die Glasoberflache zu fixieren. In den letzten Jahren versuchte man nur die thermisch beständigere Si-O-C

-Bindung zwischen stationärer Flüssigkeit und Glaswand zu knüpfen. Madani et al. [257,258] hydrolysierten Dimethyl-, Methylphenyl- oder Diphenyldichlorsilan in der Kapillare und polymerisierten diese Ausgangsprodukte "in situ" zu Polysiloxanen. Eine chemische Bindung zur Glasoberflache erscheint aber mit diesen bifunktionellen Reagentien nur in sehr beschränktem Maße realisierbar, wie es in Abbildung 5 schematisch dargestellt ist.

Abbildung 5:
Erzeugung von chemisch gebundenen stationären Phasen nach Madani et al. [257, 258]



Werden aber die Hydroxylgruppen der hydrolysierten Si-Monomeren ausschließlich für Quervernetzungen in Anspruch genommen, ist keine chemische Bindung mehr mit der Glasoberfläche möglich. Blomberg und Wännman [94, 107] ließen hingegen Methylphenyl- bzw. Dimethyldichlorsilan mit Methyltrichlorsilan reagieren. Damit sind Verknüpfungen zur Glasoberfläche und gleichzeitige Quervernetzungen leichter zu verwirklichen. In einer neueren Arbeit optimierten die zuletzt genannten Autoren [110] die Polymerisation von Dimethyldichlorsilan außerhalb der Kapillare unter basischen Reaktionsbedingungen (wässrige ammoniakalische Lösungen). Borsilikatglaskapillaren, die zuvor mit wässriger Salzsäure und / oder Siliciumtetrachlorid behandelt worden waren, wurden dynamisch mit dem so erhaltenen Pre-Polymeren belegt. Dann wurde eine nochmalige Behandlung mit Siliziumtetrachlorid zur Erleichterung der Quervernetzung des Pre-Polymers und der chemischen Bindung zur Glasoberfläche vorgenommen. Abschließend erfolgte eine thermische Behandlung in der verschlossenen Kapillare.

In dem am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung mit meiner Beteiligung entwickelten Verfahren [109] wurden verschiedene Polysiloxane auf inerten Glasoberflächen thermisch behandelt. Vergleicht man die temperaturprogrammierten Chromatogramme von natürlichen Gemischen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen der schwedischen Autoren mit den eigenen, so stellt man keine großen Unterschiede des "bleedings" fest. Damit erscheint jedoch der hohe Aufwand von Blomberg et al. [94, 107, 110] fragwürdig.

In keiner Arbeit über chemisch gebundene stationäre Flüssigkeiten ist bislang ein spektroskopischer Nachweis einer Si-O-C -Bindung zur Glasoberfläche geführt worden. Vielmehr beruhen alle diesbezüglichen Annahmen auf dem experimentellen Befund, daß selbst nach intensiver Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln nicht die gesamte Menge an eingesetzten Siliziumverbindungen aus der Kapillare zurückerhalten wird. In entsprechender Weise argumentierten auch Aue et al. [230, 259], die mit verschiedenen stationären Phasen thermische Behandlungen auf gaschromatographischen Tragermaterialien durchführten. Auch hier konnten die eingesetzten Produkte trotz gründlicher Extraktion nur sehr unvollständig zurückgewonnen werden. Sämtliche Beobachtungen lassen sich jedoch auch auf eine irreversiblen Adsorption der stationaren Phasen auf dem Trägermaterial bzw. Kapillarinnenwand zurückführen. Dies gilt auch für die thermische Behandlung von Polysiloxanen auf inerten Kapillarinnenwänden [109]. Wahrscheinlich werden in der Praxis sowohl chemische Bindungen als auch irreversible Adsorption nebeneinander vorliegen.

4. Experimentelles

4.1. Herkunft der chromatographierten Substanzen

Die in der vorliegenden Arbeit in Testgemischen zusammengestellten Reinsubstanzen wurden wie die untersuchten "natürlichen" Gemische nur zum sehr geringen Anteil kommerziell erworben: Eine Übersicht über die Herkunft der analysierten Proben und verwendeten Standardsubstanzen ist in Tabelle 8 wiedergegeben.

Tabelle 8:

Zur Verfügung gestellte Substanzen und Gemische	Herkunft
300 PAKs und PAK-Derivate	Prof. Zander, Rütgerswerke AG
dest. u. undest. Steinkohlenteer	Castrop-Rauxel
Anthracenöl	Ing. Charpey, Rütgerswerke AG Duisburg
$C_{20}H_{12}$-Isomere	Prof. Grimmer, Biochmisches Institut f. Umweltcarcinogene 207 Ahrensburg
PAK-Luftprobenextrakt	Dr. Funke, Institut f. Aerobiologie, Münster
fraktioniertes Tabakrauchkondensat	B. Frost, Großbritanien
isomere Psoralene (dreiringige aromatische Lactone)	Dr. Ehrsson, Karolinska Pharmacy Stockholm
Oktaphenylcyclooctatetraen	Prof. Wilke, MPI
Hexaphenylbenzol	
Bis(tetraphenylcyclobutadien)Nickel	Prof. Hoberg, MPI
1-Hydroxy-, w-methyloligoäthylenglykole	Prof. Lehmkuhl, MPI
Zinntetraallyl	Dr. Benn, MPI
Pyridin- und Dipyridylderivate, Kobaltocen	Dr. Bönnemann, MPI
Bicyclo 3,3,0 Okta-2,4-Dien-1-yl(Cyclookta-dien 1,5)kobalt	Dr. Jonas, MPI
Oligomerisationsprodukt von Äthylen	Dr. Martin, MPI
Braunkohlenteer, Erdölcrackrückstände, geschwelter Steinkohlenextrakt	Dr. Niemann, Rheinbraun AG Köln
n-Alkane, Rutheniumhartparaffin	Dr. Rienäcker, MPI

Fettsäuretriglyceride	Dr. Wollmann, Henkel AG, Düsseldorf
Hundelungenextrakt, silylierte Diglyceride	Dr. Lohninger, Allgemeine Unfallversicherung, Wien
paraffinisches Erdöldestillat	Kegler, Hebold, Deutsche Shell AG, Hamburg

MPI) Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim / Ruhr

4.2. Stationäre Phasen

Bis auf N,N´-Bis(p-butoxybenzyliden-α,α'-bi-p-toluidin) wurden alle stationären Phasen kommerziell erworben. Die genannte nematische Verbindung wurde von Dr. Zielinski Jr., Office of Environmental Measurements, National Bureau of Standards, Washington D.C. zur Verfügung gestellt. Insgesamt kamen folgende Produkte zur Anwendung (Tabelle 9):

Tabelle 9: Verwendete stationäre Phasen

Handelsname	chemische Bezeichnung	
Polysiloxane		
OV 1	Dimethylpolysiloxan	
OV 101	Dimethylpolysiloxan	
SE 30	Dimethylpolysiloxan	
SE 52	Methyl-/Phenylpolysiloxan	(95:5)
SE 54	Methyl-/Phenyl-/Vinylpolysiloxan	(94:5:1)
OV 3	Methyl-/Phenylpolysiloxan	(90:10)
OV 7	Methyl-/Phenylpolysiloxan	(80:20)
OV 61	Methyl-/Phenylpolysiloxan	(63:33)
OV 17	Methyl-/Phenylpolysiloxan	(50:50)
OV 22	Methyl-/Phenylpolysiloxan	(35:65)
OV 25	Methyl-/Phenylpolysiloxan	(25:75)
OV 225	Methyl-/Phenyl-/ß-Cyanoäthylpolysiloxan	(50:25:25)
SP 2340	Methyl-/ß-Cyanoäthylpolysiloxan	(25:75)

Polycarboransiloxane

Dexsil 300	Dimethylpolycarboransiloxan
Dexsil 400	Methyl-/Phenylpolycarboransiloxan (90:10)
Dexsil 410	Methyl-/ß-Cyanoäthylpolycarboransiloxan (90:10)

Nichtsiliciumhaltige stationäre Flüssigkeiten

Apiezon L	hochmolekulare Kohlenwasserstoffe u. Phenyläther
24 K, 24 K´	$C_{87}H_{176}$
PPE 20	Polyphenyläther (20 Phenylringe)
Poly S 179	Polysulfonphenyläther
Carbowax 20 M	Polyäthylenglykol (MG 20 000)
Superox-4	Polyäthylenglykol (MG $4 \cdot 10^6$)
Marlophen	mit p-Oktylphenol kondensiertes Polyäthylenglykol
MBBT	N,N´-Bis p-methoxybenzyliden -α,α´,-bi-p-toluidin
BBBT	N,N´-Bis p-butoxybenzyliden -α,α´,-bi-p-toluidin
Poly I 110	Polyamid
Versamid	Polyamid

für die Gelchromatographie

Sephadex LH 20	verätherter Dextran

Die stationäre Flüssigkeit OV 17 (Methyl-Phenylpolysiloxan, MG 290) wurde außerdem nach Grimmer [29] bei 250 °C und 10^{-4} Torr destilliert, um niedermolekulare Anteile zu entfernen.

4.3. Mobile Phasen

Als Trägergase benutzte ich Stickstoff und Wasserstoff (Messer Griesheim) in Reinheitsgraden größer als 99,999 % sowie Helium mit einer Reinheit größer als 99,996 %. Zur gelchromatographischen Anreicherung von Thiopheno-(d,e,f)phenanthren aus Steinkohlenteer diente Propanol-2 in p.A. Qualität (Merck) als mobile Phase.

4.4. Apparatives

4.4.1. Kapillar-Gaschromatographie

Die Experimente wurden an kommerziellen Geräten (Becker Packard 417, Carlo Erba 2100 und Varian 1400, 2700, 3700) durchgeführt, die alle mit Flammenionisationsdetektoren ausgerüstet waren. Sämtliche Geräte waren mit kleinvolumigen, im beheizten Einspritzblock befindlichen Splittern mit Verdampferrohren aus Glas und extrem kurzen Allglas-Verbindungswegen zwischen den Enden der Glaskapillaren und den FIDs (Konstruktion H. Husmann[87]) versehen. Zusätzlich wurde das Eluat der Kapillare mit 35 ml/min Argon zum FID nachbeschleunigt. Als Dichtungsmaterial kam generell Graphit, in einigen Fällen auch Vespel (Polyimid der Firma Du Pont Nemours) zur Anwendung. Die Druckkontrolle des Trägergases erfolgte mit Präzisionsmanometern (Dräger Klasse 0,6) bis auf 0,02 bar genau. Die Ofentemperaturen wurden mit geeichten bzw. eichfähigen Quecksilberstockthermometern (Amarell) in Höhe der Kapillaren gemessen und bis 200 °C genauer als 0,2 °C, oberhalb von 200 °C bis auf 0,5 °C eingehalten.

4.4.2. Kapillar - GC-MS

GC-MS-Kopplungsanalysen wurden an drei verschiedenen Gerätekombinationen durchgeführt. Bei allen, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten massenspektroskopischen Untersuchungen erfolgte die Ionisierung der in die Ionenquelle transferierten Verbindungen ausschließlich durch Elektronenstoß (70 eV). Als Trägergas wurde ausschließlich Helium benutzt.

Für die erstmalige Anwendung der Glaskapillar-GC-MS-Kombination auf ein entwässertes Destillat (Siedebereich 200 - 600 °C / 760 Torr) von Steinkohlenhochtemperaturteer [87] wurde ein Magnetfeldgerät (Varian MAT, CH 4) benutzt. Die gaschromatographische Trennung erfolgte auf einer 18 m, mit OV 101 belegten Glaskapillare im Temperaturprogramm von 90 - 300 °C (4 °C / min) in einem Varian 1400 Gaschromatographen. Das GC-Eluat gelangte über eine offene Kopplung (Henneberg [138]) zur Ionenquelle. Das Eluat der gaschromatographischen Trennung wurde damals noch durch eine ca. 0,7 m lange Platinkapillare, die mit stationärer Phase belegt worden war, in die Ionenquelle geleitet. Beide wurden auf 250 °C gehalten. Zur Aufzeichnung des Totalionenstromchromatogramms diente ein kleines Quadrupol (Balzer QMG 111). Die Leistung des Pumpensystems war so bemessen, daß maximal 1,5 ml Helium pro Minute in die Ionenquelle unter Aufrechterhaltung von 10^{-4} Torr eingeleitet werden konnten. Die Auflösung des Spektrome-

ters lag bei ca. 300 (90% Tal).

Eine weitere GC-MS-Kopplungsanalyse von undestilliertem Steinkohlenteer [100] wurde mit freundlicher experimenteller Unterstützung von Herrn Dr. Christiansen, Fa. Finnigan an einem Quadrupolgerät der Baureihe 4200 dieses Herstellers durchgeführt. Die Scans überstrichen den m/e - Bereich von 34 - 420 und wurden für die schnellen Peaks am Anfang des Chromatogramms alle zwei, später für die langsameren Peaks alle vier bzw. sechs Sekunden aufgenommen. Die gaschromatographische Trennung erfolgte in der GC-MS-Kombination in einer 90 m langen Glaskapillare, die mit dem Polysulfonphenyläther Poly S 179 belegt worden war, im Temperaturbereich von 190 - 360 °C. Nach einer isothermen Vorlaufzeit von 15 Minuten wurde mit 1 °C / min. temperaturprogrammiert. Das GC-Eluat gelangte über eine 0,25 m lange Pt-Restriktionskapillare (i.D. 0,1 mm), die zuvor mit stationärer Flüssigkeit desaktiviert und anschließend ausgeheizt worden war, in die Ionenquelle. Ihre Temperatur betrug 300 °C, die des "interface" 260 °C. Wegen der hohen Förderleistung des Turbomolekularpumpensystems konnten ca. 4 ml Trägergas eingespeist werden. Das Totalionenstromchromatogramm wurde über ein angeschlossenes Incos Datensystem durch Aufsummierung aller Signale des Massenbereiches während eines Scans rekonstruiert. Die massenspektroskopische Auflösung betrug 1000 (50% Tal).

Die metallorganischen Verbindungen wurden über ein erheblich verbessertes GC-MS-System mit offener Kopplung analysiert. Die gaschromatographischen Trennungen erfolgten auf einer apolaren, mit SE 30 belegten Glaskapillare von 25 m Länge in einem F 22 Chromatographen der Fa. Perkin - Elmer. Die Filmdicke der stationären Flüssigkeit betrug 180 nm, so daß die für GC-Verhältnisse temperaturempfindlichen Verbindungen noch unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur eluiert werden konnten. Der Verbindungsweg zwischen der offen Kopplung und der Ionenquelle war hier gegenüber der alten Anordnung bis auf 0,25 m verkürzt und ganz aus Glas gefertigt. Als Massenspektrometer stand nun in der offenen Kopplung [260] als Feldsektorgerät ein Varian MAT CH 7-A zur Verfügung, das u.a. mit einem Turbomolekularpumpensystem ausgerüstet war. Es konnten bis zu 8 ml Helium pro Minute in die Ionenquelle eingespeist werden, ohne das der Druck über 10^{-4} Torr anstieg. Die Elution der Verbindungen erfolgte jeweils isotherm (siehe Kapitel 5.5). Zur Aufzeichnung des Totalionenstromchromatogramms kam eine zweite Ionenquelle zur Anwendung. Die Auflösung des Massenspektrometers lag bei den einzelnen Kopplungsanalysen zwischen 420 und 500 (90% Tal).

4.4.3. Mikropräparative Isolierung

Die Isolierung von Thiopheno(d,e,f)phenanthren aus Steinkohlenteer erfolgte in zwei Schritten. Zunächst erhielt ich enge Fraktionen mittels klassischer Gelchromatographie (Phasensystem Sephadex LH 20 / Propanol-2 [260]). Anschließend fing ich Mikrogramm-Mengen des Schwefelheterocyclus auf gepackten, analytischen gaschromatographischen Säulen auf. Für diesen Zweck stand ein Hewlett-Packard Gerät der Baureihe 700 mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor zur Verfügung. Die gepackten Saulen waren 4,5 m lang, der Innendurchmesser betrug 4 mm. Als Trägermaterial wählte ich Gas-Chrom Q 100 - 120 mesh, belegt mit fünf Gewichtsprozent des Dimethylpolysiloxans OV 101.

4.5. Die Herstellung von Glaskapillaren

Alkaliglas- (Schott AR) und Borsilikatglaskapillaren (Schott Duran) wurden aus ca. 1,5 m langen Rohlingen mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm und einem inneren Durchmesser von 3 mm auf Hewlett - Packard Maschinen gezogen. Die erzielten Längen betrugen maximal 150 m, die inneren Durchmesser 0,27 mm (Alkaliglas) bzw. 0,32 mm (Duranglas). Die weitere Herstellung der Kapillaren geschah wie folgt:

4.5.1. Alkaliglaskapillaren

Anfänglich wurden die Kapillaren bei 400 - 450 °C für zwei bis vier Stunden mit gasförmigem Chlorwasserstoff im offenen Durchfluß geätzt [62]. Später erfolgte eine Nachbehandlung mit gasförmigen Fluorwasserstoff, der zuvor mit Stickstoff bis unter ein Volumenprozent verdünnt worden war für 45 Minuten bei der selben Temperatur (Schomburg und H. Husmann [208]).

In einer weiteren Entwicklungsstufe [100, 109] ließ ich die während der HCl-Ätzung an den Kapillarinnenoberflächen gebildeten Metallhalogenide qualitativ und quantitativ mit Hilfe der Röntgenfluorescenz bestimmen. Zur Entfernung der leichtlöslichen Salze leitete ich Wasser (5 x 5 ml) durch die Kapillare. Nach der Trocknung im Inertgasstrom für 12 - 16 h bei 350 °C wurden einige Kapillaren im Anschluß daran statisch belegt. Die überwiegende Mehrheit der HCl/H_2O behandelten und getrockneten Kapillaren erfuhr jedoch ebenfalls eine Behandlung mit dem unter ein Volumenprozent in Stickstoff verdünnten Fluorwas-

stoff. Zur Beseitigung eventueller Säureüberschüsse wurde trockener Stickstoff durch die HCl-, HCl-/HF- sowie HCl-/H_2O-/HF- behandelten Kapillaren für ein bis zwei Stunden unter Aufrechterhaltung der Ätztemperatur geleitet. Anschließend spülte ich die Kapillaren bei Raumtemperatur jeweils mit 50 ml trockenem Diäthyläther, der zuvor über K/Na-Legierung im Hause destilliert worden war. Schließlich trocknete ich die Glaskapillaren mit trockenem Stickstoff über Nacht bei 350 °C.

Für Vergleichszwecke belegte ich einige Alkaliglaskapillaren ohne weitere Vorbehandlung direkt mit stationärer Phase. Ferner benutzte ich eine von der Firma Chrompack, Middleburg, Holland kommerziell erworbene Kapillarsäule, die mit der stationären Flüssigkeit SE 30 belegt worden war.

4.5.2. Borsilikatglaskapillaren

In ersten Versuchen belegten wir die frisch gezogenen Kapillaren direkt ohne weitere Vorbehandlung. Später wurden sie zunächst bei 500 °C mit dem zuvor beschriebenen HF/N_2-Gemisch geätzt, bei derselben Temperatur im Stickstoffstrom getrocknet, bei Raumtemperatur mit trockenem Diäthyläther gespült und schließlich mit stationärer Flüssigkeit belegt.

4.5.3. Desaktivierung der Glaskapillaren

Die Kapillaren mit den modifizierten Innenoberflächen wurden z.T. sofort mit stationärer Flüssigkeit belegt, z.T. aber zunächst nach bekannten Verfahren mit organisch-chemischen Produkten [62, 180, 196, 208, 229] desaktiviert, um auch polare Verbindungen an apolaren bzw. schwach polaren stationären Phasen "tailing"frei bzw. mit minimalem tailing chromatographieren zu können. Zu diesem Zweck wurden die nur mit HCl-Gas behandelten Alkaliglaskapillaren mit maximal 15%igen Lösungen von Carbowax 20 M als Desaktivierungsmittel in Dichlormethan belegt und eventuelle Überschüsse des Polyäthylenglykols im Durchstrom des gleichen Lösungsmittels entfernt. Die HCl- und HF-behandelten Kapillaren wurden entsprechend dem Aueschen Desaktivierungsprinzip [230, 259] mit 5%igen Lösungen von Emulphor ON 870 in Dichlormethan belegt, und das überschüssige Lösungsmittel im Inertgasstrom vertrieben. Die verschlossenen Kapillaren erfuhren dann mit dem Polyäthylenglykolderivat Emulphor eine thermische Behandlung für zwei Stunden bei 280 °C. Die in diesem Prozess nicht an die Oberflächen chemisch gebundenen bzw. nicht irreversibel adsorbierten Anteile des Polymers wurden durch Spülen mit trockenem Diäthyläther entfernt.

Für Vergleichszwecke desaktivierte ich eine der HCl-/H_2O-/HF-behandelten Alkaliglaskapillaren mit dem von Schulte [196] vorgeschlagenen Polyamid Poly A 103 auf die gleiche Weise. Ferner leitete ich zu Desaktivierungszwecken nach Rutten und Luyten [196] fünfmal eine einprozentige Lösung von Benzyltriphenylphosphoniumchlorid durch eine dieser "entmineralisierten" Kapillaren. Eventuelle Überschüße des kationischen Benetzungsmittels entfernte ich nach nach jeder Applikation durch Spülen mit p.A. Methylenchlorid.

Sämtliche in Kapitel 4.5.3. gemachten Konzentrationsangaben stellen Gewichtsprozente dar.

4.5.4. Belegen der Glaskapillaren

Die Belegung der Glaskapillaren erfolgte entweder dynamisch nach dem Quecksilberpfropfenverfahren nach Schomburg et al. [62] oder statisch nach Bouche und Verzele [153]. Wie üblich wurde bei der dynamischen Belegung an die zu belegende Kapillare eine Drosselkapillare von mindestens 25% der Länge der zu belegenden Kapillare angeschlossen, um eine gleichmäßige Belegung über die gesamte Säulenlänge zu erhalten.

Im Verlauf der statischen Belegung nach Bouche und Verzele [153] wurden die 0,1 - 0,8 gewichtsprozentigen Lösungen mit der stationären Phase stets frisch angesetzt. Ich bevorzugte n-Pentan in p.A. Qualität gegenüber Diäthyläther und Dichlormethan, da deren Autoxydationsprodukte die stationären Phasen zersetzen können. Diese Maßnahmen erfolgten unabhängig von den Beobachtungen von Grob [262] und Venema et al. [263]. Vor dem Füllen der Kapillare entgaste ich die sehr verdünnten Lösungen mit der stationären Flüssigkeit im Ultraschallbad und zog das zu verschließende Ende der Kapillare zur Verkleinerung der Dichtfläche sehr fein aus. Die Kapillaren wurden mit Wasserglas verschlossen und das sehr leicht siedende Lösungsmittel dann bei ca. 10 Torr und Raumtemperatur aus der Kapillare verdampft. Zur Vermeidung von Druckschwankungen schaltete ich zwischen der Vakuumpumpe und der Kapillare ein Puffervolumen von zwei Litern. Die Thermostatisierung erfolgte in einem gutisolierten Lufthermostaten ohne Regelungsschaltung, um relativ schnelle, wenn auch kleine Temperaturschwankungen zu vermeiden. Die hergestellten Kapillaren testete ich auf Temperaturstabilität, Adsorptionsverhalten von polaren "solutes" und Trennvermögen (Kapitel 5.1.).

4.5.5. Sonstige Analysenmethoden und -geräte

Die Bestimmung der aus den Kapillaren herausgespülten Metallchloride erfolgte mit einem SRS 1-Sequenz-Röntgenspektrometer der Firma Siemens.

Die ^{13}C-Spektren zur Überprüfung des von Kovats et al.[80] als stationäre Phase entwickelten $C_{87}H_{176}$-Kohlenwasserstoffs sowie des von Janini et al.[76] synthetisierten N,N´-Bis(p-butoxybenzyliden-α,α´-bi-p-toluidins) wurden mit einem XL-100-15-Spektrometer der Firma Varian aufgenommen.

IR-Spektren zur Überprüfung des als Desaktivierungsmittels eingesetzten Polyäthylenglykols 20 M wurden mit einem Perkin-Elmer- Spektrometer PE 125 gemessen.

5. Resultate und Diskussion

5.1. Beurteilung der hergestellten Glaskapillarsäulen

Die Güte von Glaskapillaren läßt sich nach verschiedenen Kriterien beurteilen. Wichtige Merkmale einer guten Kapillare sind

- ein hohes Trennvermögen (niedrige hetp-Werte bzw. hohe theoretische Bodenzahlen bei k´-Werten ≥ 5)
- eine hohe Temperaturstabilität und
- ein möglichst geringes Adsorptionsverhalten auch von polaren "solutes".

Die nach den eigenen Entwicklungsarbeiten hergestellten Kapillaren wurden auf die oben genannten Punkte hin überprüft und sollen im folgenden diskutiert werden.

5.1.1. Trennvermögen

Für die verwendeten Alkali- (i.D. 0,27 mm) und Borsilikatglaskapillaren (i.D. 0,32 mm) wurden im allgemeinen 2000 - 3000 theoretische Böden pro Meter bei Kapazitätsverhältnissen k´ ≥ 5 erzielt. Dies entspricht einer "coating efficiency" von 60 - 90 %. Eine detaillierte Aufstellung der Daten der meisten hergestellten Kapillaren befindet sich in Tabelle 10 (siehe Anhang 2). Mit der statischen Belegungsmethode nach Bouche und Verzele [153] konnten höhere theoretische Bodenzahlen als mit dem dynamischen Quecksilberpfropfenverfahren nach Schomburg et al. [62] erreicht werden; speziell für die extrem zähen, gummiartigen Polysiloxane OV 1, SE 30, SE 52 und SE 54 wurden deutlich höhere "coating-efficiency" - Werte mit dem statischen Belegungsverfahren erzielt. Hingegen stellte ich für die weniger viskosen stationären Flüssigkeiten nur geringe Unterschiede in der Belegungsgüte zwischen den beiden Methoden fest. Dies belegt die folgende Gegenüberstellung:

	"coating efficiencies" der Kapillaren in Tabelle 10	
	alle stat. Flüssigkeiten	"gum phases"
statische Belegung	70 + 20 %	80 + 15 %
dynamische "	53 + 10 %	44 + 6 %

Die relativ große Schwankungsbreite bei den statisch belegten Kapillaren erklärt sich daraus, daß mit dieser Methode auch versucht wurde stationäre Flüssigkeiten zu belegen, die sich nicht leicht auf Glasoberflächen auftragen lassen. Ein weiterer Grund lag darin, daß die statische Technik erst erprobt wurde und die anfänglich hergestellten Kapillaren noch von etwas geringerer Qualität waren. Die schlechten "coating efficiency" - Werte für die dynamisch belegten "Gummiphasen" ließen sich zudem erst dann erreichen, nachdem die stationäre Flüssigkeit in der verschlossenen Kapillare unter Sauerstoffausschluß bei 330 °C behandelt worden war [100]. Ohne diese Maßnahme gelangen dynamische Belegungen der hochviskosen Polysiloxane nur in Ausnahmefällen. Damit konnten die Experimente von Sandra und Verzele [227] bestätigt werden. Die geringen Bodenzahlen der nach Grob [222, 237] bei 400 °C mit Hexamethyldisilazan desaktivierten Dexsil 300 Kapillare bestätigen die nicht weiter interpretierten Beobachtungen von Grob, daß derartig silylierte Glaskapillaren eine relativ niedrige Trenneffizienz aufweisen. Im Gegensatz dazu konnte ich keinen Abfall des Trennvermögens bei den Glaskapillarsäulen feststellen, die ich bei 350 °C mit der stationären Flüssigkeit selbst desaktiviert hatte. Vielmehr wurden mit den zwei 50 m Kapillaren B 1292a und B 1304b 3000 theoretische Böden pro Meter bei k´-Werten ≥ 10 und Trennzahlen von 55 sowie 52 erzielt.

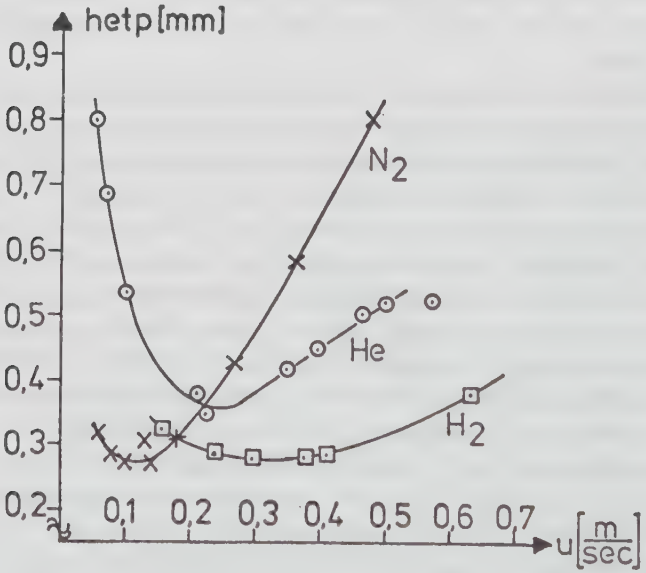
Im Rahmen dieser Arbeit gelang es meines Wissens erstmalig, eine nematische stationäre Flüssigkeit auf Glaskapillaren aufzutragen. Das von Zielinski und Mitarbeitern [76] synthetisierte N,N´-Bis(p-butoxybenzyliden)-α,α´-bi-p-toluidin konnte wegen seiner geringen Löslichkeit nur statisch aufgetragen werden. Generell erhielten wir auf polaren Phasen höhere, d.h. schlechtere hetp-Werte als auf apolaren. Die Abnahme der theoretischen Bodenzahlen mit ansteigender Wechselwirkung zwischen dem "solute" und der stationären Phase läßt sich auf den C_{fl}-Term der Golay-Gleichung (Gleichungen 6 und 9, Kapitel 2) zurückführen. Ist die Wechselwirkung der "solute"-Moleküle mit denen der stationären Flüssigkeit sehr groß, so diffundieren sie nicht mehr frei im Sinne einer Brownschen Molekularbewegung in der stationären Flüssigkeit, der Diffusionskoeffizienten D_l des "solutes" in der stationären Phase wird kleiner. Entsprechend Gleichung (9) ($C_{fl} \sim 1/D_l$) führt dies zu einer Erhöhung der hetp-Werte für Trägergasgeschwindigkeiten im oder oberhalb des hetp-Minimums. So stellte ich besonders niedrige "coating-efficiency"-Werte von 30 und 39 % bei der Elution von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen auf der nematischen Phase BBBT (Tabelle 10) fest. Dieser Befund steht in Einklang mit den Ergebnissen, die Janini et al. [71, 76, 77] mit gepackten Säulen erhalten hatten.

Hingegen sind die schlechten Bodenzahlen im Falle des hoch phenylsubstituierten Polysiloxans OV 22 wahrscheinlich auf eine ungleichmäßige Belegung mit diesem Produkt auf der Glasoberflache zurückzuführen. Generell gelten stark phenylsubstituierte Polysiloxane als sehr schwierig aufzutragende stationäre Flüssigkeiten.

In anfänglichen Versuchen konnte ich die bekannten Abhängigkeiten der
- hetp-Werte von der Trägergasgeschwindigkeit für verschiedene Trägergase (Scott et al. [15]) in Abbildung 6 (Daten Tabelle 11, Anhang 2), sowie
- der Bodenzahlen vom Kapazitätsverhältnis k´ auch für 150 m lange Glaskapillarsäulen bestätigen (Abbildung 9, Daten Tabelle 12, beide Anhang 2).

In Abbildung 6 erkennt man für Wasserstoff als Trägergas einen bedeutend flacheren Anstieg der hetp-Kurven oberhalb der Trägergasgeschwindigkeit. Außerdem liegt das hetp-Minimum bei Wasserstoff bei deutlich höheren Trägergas-

Abbildung 6: Theoretisches Höhenäquivalent hetp in Abhängigkeit von der Trägergasgeschwindigkeit u für verschiedene Trägergase



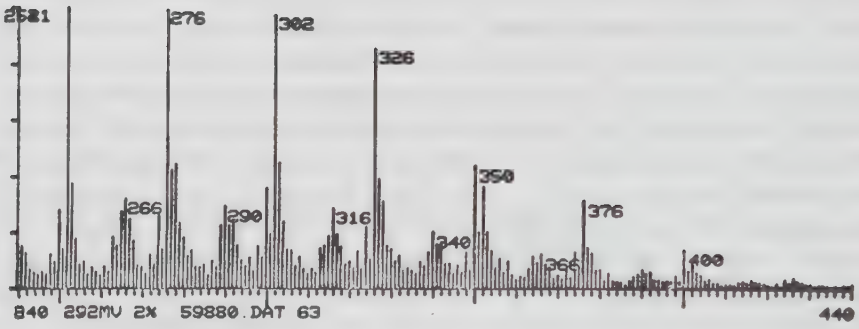
geschwindigkeiten als bei anderen Trägergasen. Dieser Sachverhalt spielt in der Praxis eine wichtige Rolle, um extrem schwerflüchtige Komponenten unter Verwendung von Wasserstoff bei hohen Tragergasgeschwindigkeiten oberhalb des hetp-Minimums überhaupt noch, bzw. flüchtigere Komponenten bei ausreichendem Trennvermögen in kürzerer Zeit eluieren zu können. In Abbildungen 7a und b (Anhang 2, Zuordnung der Hauptkomponenten Tabelle 70, Anhang 2) ist am Beispiel von tempe-

raturprogrammierten Steinkohlenteerchromatogrammen gezeigt, wie sich die Wahl des Tragergases in der Praxis auswirkt. In beiden Fällen arbeitete ich mit derselben Säule unter denselben Bedingungen am selben Gerät und wechselte lediglich von Stickstoff auf Wasserstoff als Trägergas. Die Einstellung des Säulenvordruckes erfolgte derart, daß am Ende des Temperaturprogramms die jeweilige, im hetp-Minimum gültige Tragergasgeschwindigkeit (0,12 m/sec für Stickstoff, 0,35 m/sec für Wasserstoff) erreicht wurde. Dadurch war das größtmögliche Trennvermögen im hochmolekularen Bereich gewährleistet, in dem eine beträchtlich größere Anzahl zu trennender Isomerer möglich ist. In Abbildung 7a wurde Chrysen (Peak 88) bei 205 °C und Benzo(g,h,i)Perylen (Peak-Nr. 134) mit Wasserstoff schon bei 253 °C eluiert. Mit Stickstoff als Trägergas betrugen die Elutionstemperaturen 232 bzw. 290 °C (Abbildung 7b). In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß Stahl und Mitarbeiter [264] für Chrysen in mikroanalytischen Extraktionsversuchen mit überkritischem CO_2 erst bei 40 °C und 100 bar eine schwache Extrahierbarkeit dieses PAKs feststellten. Vergleicht man die kürzlich von Schneider und Mitarbeitern [265] vorgestellten Trennungen von schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von überkritischen mobilen Phasen mit meinen Ergebnissen, so kommt man zu dem Schluß, daß das Hochdrucktrennverfahren wohl für die präparative Gewinnung von seltenen Verbindungen von Bedeutung ist. Hingegen erhielt ich in der analytischen Praxis mit meinen Glaskapillarsäulen erheblich bessere Trennungen (siehe Abbildungen 7a und b, Anhang 2) auch von Verbindungen mit Siedepunkten von ungefähr 500 °C. So eluierte ich mit Wasserstoff als Trägergas selbst von 45 m langen Glaskapillarsäulen noch eine zusätzliche, höhermolekulare Gruppe von Verbindungen jenseits von Coronen (MG 300) und den Dibenzpyrenen (MG 302). Aufgrund der ungefähr aquidistanten Abstände im Temperaturprogramm für die jeweils um 24 (-C≡C-) bzw. 26 (-CH=CH-) Dalton im Molekulargewicht ansteigenden Isomerengruppen nehme ich für diese letzte Gruppe von Verbindungen einen Molekulargewichtsbereich von 324 - 328 an. Entsprechende Hinweise ergeben sich auch aus einer massenspektroskopischen Analyse von Steinkohlenteer (Abbildung 8, siehe nächste Seite).

Abbildung 9 (Daten Tabelle 12, beide Anhang 2) zeigt, daß man mit Glaskapillarsäulen auch bei hohen Kapazitätsverhältnissen k´ mehr als 300 000 theoretische Böden erreichen kann. Es wurden n-Alkane auf einer 150 m langen Alkaliglaskapillarsäule mit einem inneren Durchmesser von 0,27 mm gemessen. Die Innenoberfläche der Kapillare war zuvor durch eine HCl-Ätzung, H_2O-Behandlung und HF-Ätzung (siehe Abschnitt 5.1.2.) modifiziert worden.

Abbildung 10 bzw. Tabelle 13 (beide Anhang 2) demonstrieren den asymptotisch gegen einen Grenzwert verlaufenden Anstieg der Trennzahl TZ in Abhängigkeit vom Kapazitätsverhältnis der jeweils zweiten homologen Verbindung für Kapillarsäulen verschiedener Länge. Dieser Verlauf ist zu erwarten, da TZ ein Maß

Abbildung 8: Massenspektroskopische Untersuchung von Steinkohlenteer
Elektronenstoßionisation, 70 eV; Verdampfungstemperatur 260 °C
Mögliche Molekulargewichte: 252, 276, 302, 324, 326, 328, 350, 352, 376, 400, 402

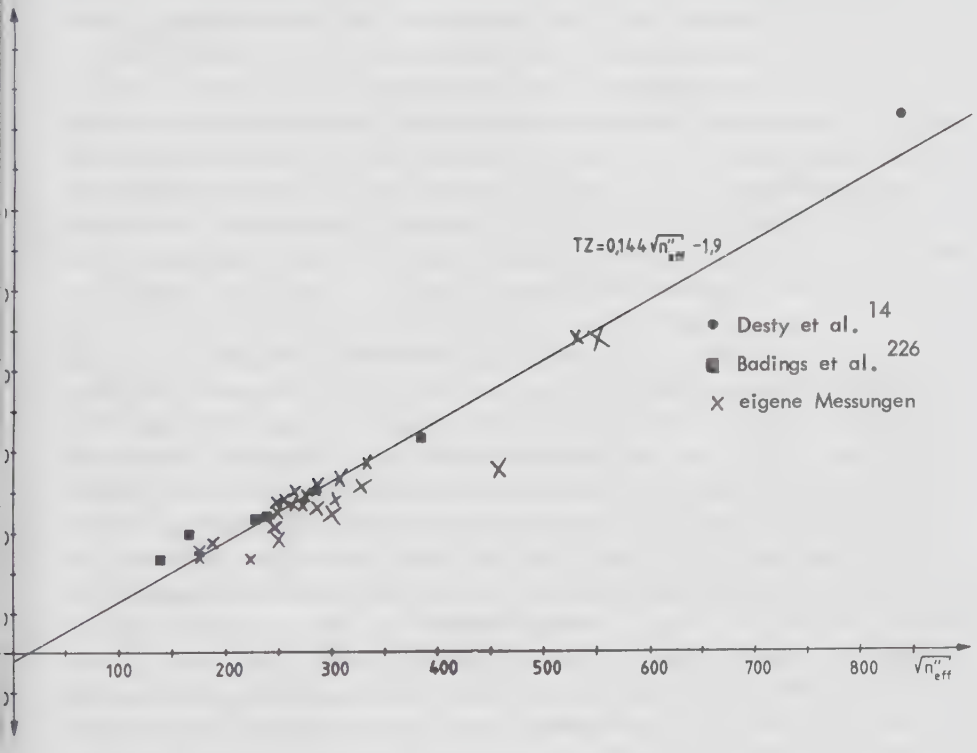


für die Auflösung A darstellt [146, 147]. Der Zusammenhang kann unmittelbar aus der Purnellschen Auflösungsgleichung [141] abgeleitet werden. Substituiert man n_{theo} aus Gleichung 14 in Gleichung 15, so erhalt man für die Auflösung A:

$$A = \frac{\alpha - 1}{\alpha} \sqrt{n_{eff}} \qquad (32)$$

α = relative Nettoretentionszeit von zwei getrennten Peaks
Bei einem durch die Wahl der stationären Phase festgelegten Selektivitatsterm $(\alpha - 1):\alpha$ ist die Quadratwurzel der effektiven Bodenzahlen proportional zur Auflosung A. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 11 (nachste Seite, Daten Tabelle 14, Anhang 2) gezeigt, wobei ich die Trennzahl TZ als Auflosungsgröße gegen die Quadratwurzel der effektiven Bodenzahlen des jeweils zweiten n-Alkans aufgetragen habe.

Abbildung 11: Abhängigkeit der Trennzahl TZ von n_{eff} des jeweils 2. n-Alkans



$TZ = 0{,}143\sqrt{n_{eff}} - 1{,}87$; Korrelationskoeffizient 0,972

n_{eff} = effektive Bodenzahl des jeweils höheren Homologen, zwischen denen die Trennzahl bestimmt wurde

Die Daten enstammten größtenteils meinen Versuchen, aber auch zum geringeren Teil den Ergebnissen von Desty und Mitarbeitern [14] sowie Badings [266]. Damit erscheint der ermittelte Korrelationskoeffizient von 0,972 als befriedigend. Mit Gleichungen höheren Grades konnte mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit $\leq 5\%$ keine bessere Anpassung einer Funktion an die Messpunkte erhalten werden. Eine Korrelation zwischen den Trennzahlen und der Quadratwurzel der effektiven Bodenzahl war bereits 1975 von Kaiser [246] anhand von 4 Datenpaaren aufgestellt worden mit

$TZ = a\sqrt{n_{eff}} - 1 \qquad 0{,}1 \leq a \leq 0{,}2$ unter Bevorzugung von a = 0,173

Ein genereller Zusammenhang zwischen der Trennzahl und der Quadratwurzel der effektiven Bodenzahlen war jedoch von Kaiser ebenso wenig abgeleitet worden, als daß er überprüft hätte, ob nicht eine größere Anzahl von Meßwerten besser einer Gleichung höheren Grades angepaßt werden könnte.

Aus Gleichung 15 geht hervor, daß man die Auflösung A durch eine Erhöhung der theoretischen Bodenzahlen - gemessen bei konstantem k´-Wert - nur langsam steigern kann, da A mit der Quadratwurzel von n_{theo} zunimmt. Die bislang höchsten Bodenzahlen (n_{theo} = 710 000, n_{eff} = 400 000, Kapazitätsverhältnis k´ = 3,2) hatten Desty und Mitarbeiter [14] bereits 1961 mit einer 270 m langen Kapillaresäul (i. D. 0,15 mm) erreicht. Mit zwei 150 m langen Kapillaren (i.D. 0,27 mm) erzielte ich jeweils im gleichen k´-Bereich ca. 400 000 theoretische Böden (Abbildung 9, Anhang 2).

An die Grenzen der Steigerung der Auflösung über eine Erhöhung der Bodenzahlen allein gelangt man relativ schnell. Dies sollen folgenden Beispiele demonstrieren. Die Abbildungen 12a und b (Anhang 2) zeigen ein geschweltes Steinkohlenprodukt, das auf zwei Glaskapillarsäulen mit stationären Phasen von sehr ähnlicher Polarität chromatographiert worden war. Der geringe Polaritätsunterschied verkleinert sich bei der Temperaturprogrammierung ohnehin noch, da nach Habgood und Harris [145] die Auflösung A nicht mehr von einem Selektivitätsterm abhängt (Gleichung 16, Abschnitt 2.4.). Das Chromatogramm in Abbildung 12 a wurde auf einer 11 m langen Glaskapillare von ca. 25 000 theoretischen Böden erhalten. Im wesentlichen genügt das Trennvermögen nur zur Erkennung der n-Alkane aus dem großen Berg nicht getrennter Substanzen. Das Chromatogramm in Abbildung 12b wurde dagegen auf einer Kapillarsäule mit 120 000 theoretischen Böden erreicht. Man erkennt zwischen den n-Alkanen eine erheblich größere Anzahl von Komponenten; der Berg nicht getrennter Substanzen wird kleiner. Auch Syntheseversuche in der präparativen Chemie können gelegentlich zu sehr komplexen Gemischen führen, wie die Abbildungen 13a und b (Anhang 2) zeigen. Abbildung 13a gibt das Chromatogramm eines Oligomerisationsproduktes von Äthylen wieder. Selbst eine Trennzahl von 78 zwischen unmittelbar aufeinanderfolgenden Homologen reicht nicht aus, um alle Komponenten aufzutrennen. Da die Mehrheit der Verbindungen jeweils vor den n-Kohlenwasserstoffen eluiert wird, läßt sich in Erkenntnis der Untersuchungen von Schomburg [267-270] vermuten, daß die Verbindungen verzweigt und/oder ungesättigt sind, wobei Doppelbindungen nicht in Konjugation stehen sollten. Abbildung 13b zeigt im Ausschnitt noch einmal den Anfang des Gesamtchromatogramms. Man erkennt zahlreiche, nur angetrennte Peaks. Damit wird auch wahrscheinlich, daß die Anzahl der Komponenten die 650 Peaks des Gesamtchromatogramms übertreffen kann.

Tabakrauchkondensate sind außerordentlich komplizierte Gemische. In Abbildung 14a und b (Anhang 2) ist nur die apolare Fraktion eines Kondensats gezeigt. Man sieht deutlich, daß man selbst mit 140 m langen Kapillarsäulen nicht alle Komponenten trennen kann. Ferner macht sich bei den thermisch weniger stabilen Polynitrilsiloxan OV 225 ein starkes "bleeding" schon bei 180 °C bemerkbar, das durch die schlechte Haftfähigkeit dieses Produkts selbst auf aufgerauhten Glasoberflächen mitverursacht wird. Am Beispiel dieser komplexen Probe wird deutlich, daß sich die Forderung [97] nach Verwendung hochsiedender Lösungsmittel zur Vermeidung der Diskriminierung von schwerflüchtigen Komponenten bei der Probenaufgabe nicht immer in der Praxis verwirklichen läßt. Für beide Chromatogramme injizierte ich jeweils 1,0 µl des in wenig 1,1,2-Trichlortrifluoräthans aufgenommenen Tabakrauchkondensats bei einem Splitverhältnis von 5:1 und einer Säulenanfangstemperatur von 60 °C. Dies war die niedrigste Temperatur, die sich mit dem benutzten Gerät (Becker Packard 417) ohne spezielle Kühlvorrichtung erreichen ließ. Die schmalbandigen Peaks deuten auf eine Fokussierung der Probe am Säulenanfang hin. In Abbildung 14b ist ein Ausschnitt des schwerflüchtigen Anteils dieser Probe gezeigt. Ohne sichtbares Rauschen konnten ca. 3 ng Benzo(a)pyren nachgewiesen werden.

Wenn man extrem schwerflüchtigen Komponenten auf kurzen Säulen gaschromatographiert, sollte man aber 20 000 theoretische Böden, gemessen bei höheren k´-Werten nicht unterschreiten. Ähnliche Werte lassen sich heutzutage mit einiger Mühe auch in der modernen Hochdruckflüssigchromatographie erreichen. Zusätzlich kann man aber in der Liquidchromatographie die Polarität der mobilen Phase im Rahmen der Löslichkeit der zu untersuchenden Stoffe variieren und damit eine größere Selektivitätät als in der Gaschromatographie erreichen. Damit ist die Liquidchromatographie der Gaschromatographie im Bodenzahlenbereich von weniger als 20 000 theoretischen Böden überlegen, wenn nicht andere Gründe - wie bessere Detektion - der Kapillargaschromatographie den Vorrang lassen.

Eine der wichtigen Aussagen der Auflösungsgleichung von Habgood und Harris [174] besteht darin, daß sich die Auflösung A im Temperaturprogramm proportional zur Durchflußrate F und umgekehrt proportional zur Aufheizrate q verhält (Gleichung 16, Abschnitt 2.4.). Dieser Punkt wurde von mir näherungsweise überprüft, indem ich die Trennzahl TZ als Auflösungsgröße zwischen aufeinanderfolgenden n-Alkanen bestimmte. Eine konstante Durchflußrate war nicht gewährleistet, da Kapillarsäulen im allgemeinen druck-, nicht aber strömungsgeregelt werden. Für die vergleichenden Untersuchungen stellte ich einen konstanten Vordruck von 0,8 bar ein und benutzte stets den gleichen Temperaturbereich von 105 - 280 °C. Somit sollte der Abfall der Durchflußrate des Trägergases, der durch die mit steigender Temperatur größer werdende Viskosität hervorgerufen wird, bei den gewählten Aufheizraten von 1,4 , 2,5 und 4 °C jeweils

in etwa gleich sein. Die Maxima in Abbildung 15, Daten Tabelle 15 (beide Anhang 2) geben nach Habgood und Harris [174] den nicht-bodenzahlabhängigen Term der Auflosung im Temperaturprogramm wieder. Andere kapillargaschromatographische Bestätigungen der von Habgood und Harris [174] aufgestellten Theorie konnte ich in der Literatur nicht finden. Generell sollten also in der Kapillar-Gaschromatographie aufgrund der niedrigeren Durchflußraten erheblich kleinere Aufheizraten als bei gepackten Säulen benutzt werden, um dasselbe F/q-Verhältnis zu erzielen. Diesem Punkt trug ich generell dadurch Rechnung, daß nur in Ausnahmefällen Aufheizraten von mehr als 4 °C pro Minute angewendet wurden. Häufig beobachtet man jedoch in der praktischen Anwendung der Kapillar-Gaschromatographie den Gebrauch zu steiler Temperaturprogrammierung.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit lag in der Verbesserung der kapillargaschromatographischen Trennung von schwerflüchtigen Verbindungen. Zeitbezogene Optimierungsversuche für Trennungen bestimmter Stoffe standen nicht im Mittelpunkt des Interesses. In Abbildung 16 (Zuordnung Tabelle 70, beide Anhang 2) ist ein Beispiel für ein relativ schnelles, temperaturprogrammiertes Gaschromatogramm von Teerpech (Erweichungspunkt 41 °C) zu sehen. Auf einer 13 m langen Kapillarsäule konnte ich mit Wasserstoff als Trägergas den Bereich von Fluoren bis Benzo(a)coronen in ca. 38 Minuten überstreichen. Die zuletztgenannte Verbindung ist der nach Zander et al. [86] höchstmolekulare, vollkondensierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoff, der sich noch gaschromatographisch erfaßen läßt. Die Autoren eluierten diese Verbindung auf 5 m gepackten Säulen nach ca. 570 Minuten. Trotzdem ist die Qualität der Trennungen auf der Kapillare immer noch derjenigen von 5m gepackten Säulen überlegen.

5.1.2. Temperaturstabilität der verwendeten Glaskapillarsäulen

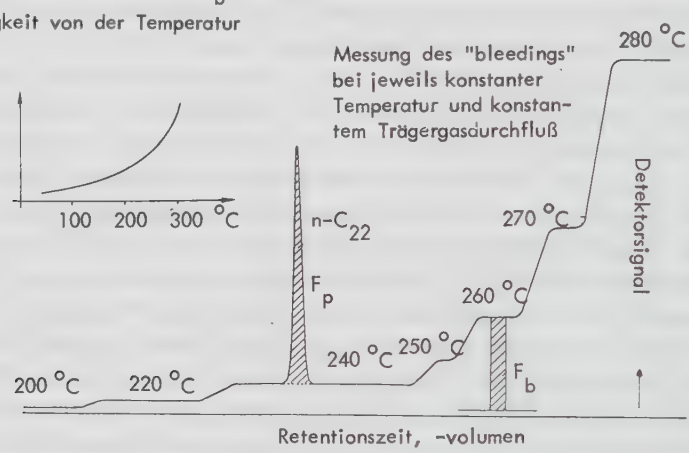
Seitdem erkannt worden war [97,100,152], daß alkali- und erdalkaliarme Borsilikatgläser die stationären Dimethylpolysiloxanphase im bedeutend geringerem Umfang als Alkaligläser zersetzen, wurden systematische Untersuchungen zur Zersetzung von Polysiloxanphasen auf verschiedenen Glasoberflachen am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung durchgeführt. Meine Zielsetzung bestand darin, solche Glasoberflachen zu schaffen, die einerseits die stationaren Flüssigkeiten bei den hohen Temperaturen nicht zersetzen und andererseits im Vergleich zu dem verwendeten Borsilikatglas (Duran 50) ein bedeutend geringeres Adsorptionsverhalten gegenüber polaren "solutes" aufweisen. Damit sollte sich die Anwendung von temperaturempfindlichen Desaktivierungsmitteln, die sich oberhalb von 230 °C zunehmend schnell zersetzen, für viele Applikationszwecke erübrigen. In Simulationsversuchen studierte ich zunachst das Temperaturver-

halten des zu Desaktivierungszwecken verwendeten Polyäthylenglykols Carbowax 20 M. Durch eine Destillation bei 250 °C und 10^{-4} Torr konnte ich durch anschließende IR- und ^{1}H-NMR - spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß bei der genannten Bedingungen hauptsächlich Carbonsäuren und Ketone entstehen. Dies ist jedoch nur unter Spaltung der kettenförmigen Moleküle möglich.

Im Rahmen einer größeren Arbeit [109] überprüfte ich dann, welche Mengen an Metallionen durch Ätzen von 140 m langen Alkaliglaskapilllare unter den verschiedenen Bedingungen gebildet werden. Tabelle 16a (Anhang 2) gibt einen Überblick über die erzielten Natrium- und Calciumwerte. Daneben konnten noch Spuren ar Magnesium, Aluminium und Kobalt entdeckt werden. Die Zusammensetzungen der in einigen Arbeitskreisen zur Glaskapillarherstellung verwendeten Glassorten sind in Tabelle 16 b (Anhang 2) zusammengestellt. Man erkennt deutlich, daß wir mit dem dynamischen Ätzverfahren über 4 Stunden bei 450 °C [62] im Vergleich zu der Literaturangaben [105, 209] die höchsten Kationen-Werte erzielten. Längere Ätzzeiten führen nur zu unwesentlich höheren Mengen an Metallchloriden (Säule B 1292). Die aufgeführten Zahlenwerte lassen sich unter Einbeziehung der wichtiger Arbeit von Venema et al. [152] in Hinsicht auf die Zersetzung der Dimethylpolysiloxane wie folgt interpretieren: ein möglichst großer Teil des ar der Kapillarinnenoberfläche befindlichen, stark basischen Natriumoxyds, das bekanntlich Polysiloxane besonders leicht zersetzt, muß in das Chlorid überführt werden. NaCl selbst degradiert Polysiloxane nicht. Man muß jedoch auch geringste Überschüsse an Chlorwasserstoff entfernen, da es Polysiloxane ebenfalls zersetzt. Das durch die HCl-Behandlung an der Innenoberfläche ebenfalls in Spuren gebildete Calcium- und Magnesiumchlorid baut Polysiloxane bis ca. zur Hälfte des ursprünglichen Molekulargewichts ab. Aluminiumchlorid reagiert mit Polysiloxanen in komplexer Weise. Dies zeigen die gelchromatographischen Versuche von Venema [152]. Deshalb bietet sich eine Entfernung sämtlicher Metallhalogenide und des HCl-Überschusses mit Wasser geradezu an, zumal bei einer nachfolgenden HCl-Ätzung bei 450 °C kaum noch Metallionen zur Innenoberfläche diffundieren, wie der Versuch mit der Säule B 1292 sehr deutlich zeigt. Einige der HCl/H_2O behandelten Alkaliglaskapillaren wurden nach dem Trocknen im Inertgasstrom bei 350 °C mit dem Dimethylpolysiloxan sofort mit etwa gleicher Filmdicken belegt. Andere HCl/H_2O-behandelte Alkaliglaskapillaren wurden zunächst mit einem HF/N_2-Gemisch bei 450 °C geätzt, mit Diäthyläther gespült, im Stickstoffstrom bei 350 °C getrocknet und erst dann mit stationärer Flüssigkeit belegt. Die HCl/H_2O- und HCl/H_2O/HF-behandelten Oberflächen sind ziemlich glatt, wie man aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen erkennen kann, die Herr Dr. Holm, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen freundlicherweise für uns anfertigte. Diese Kapillaren wurden neben anderen (Herstellung H. Husmann) einem "bleeding"-Test unterworfen [97]. Bei konstanter Strömung von 1 ml / min. wurden die Flächen pro Zeit-

teinheit unter den bei erhöhten Temperaturen angestiegenen Basislinien mit der Peakfläche verglichen, die wir durch Dosierung einer bekannten Menge an n-Doco-

Abbildung 17a: Prinzip des "bleeding"-Tests



san erhielten. Abbildung 17a verdeutlicht das Versuchsprinzip. Für die Messungen wurde ein Flammenionisationsdetektor verwendet. Da Siliziumprodukte einen anderen "FID-response" als n-Alkane aufweisen, bestimmte ich stellvertretend für die "bleeding"-Produkte der stationären Polysiloxanphasen den "response"-Faktor zwischen Oktamethylcyclotetrasiloxan und dem im Test als Referenzsubstanz dosierten Kohlenwasserstoff zu 2,75. Derartige cyclische Produkte lassen sich in der GC-MS-Kopplung leicht als "bleeding"-Produkte nachweisen (z.B. Spiteller [271]). Die Masse m_b der pro Milliliter Trägergas erzeugten "bleeding"-Produkte berechnet sich unter Berücksichtigung des ermittelten "response"-Faktors wie folgt:

$$m_b = \frac{2{,}75\, m_D \; \frac{F_b}{t} \cdot \frac{1}{F_D}}{\frac{V}{t}}$$

$$m_D = 2{,}75\, m_D \; \frac{F_b}{F_D \cdot V} \left[\frac{\mu g}{ml}\right]$$

m_D = Masse des auf die Kapillare aufgegebenen n-Docosans $\left[\mu g\right]$

F_D = Peakfläche des n-Docosans $\left[mm^2\right]$

$\frac{F_b}{t}$ = Fläche unter der erhöhten Basislinie pro Zeiteinheit $\left[\frac{mm^2}{min.}\right]$

$\frac{V}{t}$ = Durchflußrate des Trägergases $\left[\frac{ml}{min}\right]$

2,75 = "response"-Faktor zwischen Oktamethylcyclotetrasiloxan und n-Docosan

In Abbildung 17b bzw. Tabelle 17a und b (beide Anhang 2) sind die m_b-Werte für Säulen mit verschieden modifizierten Glasoberflächen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die Einzelheiten zur Herstellung der Säulen sind in Tabelle 17 a (Anhang 2) zusammengefaßt.

Die Alkaliglaskapillare H 1059 a 1, auf deren Innenoberfläche nach Grob [197] $BaCO_3$ vor der Belegung mit dem Dimethylpolysiloxan aufgetragen worden war, zeigt ein extrem starkes Bluten, das nicht allein auf die relativ große Filmdicke zurückzuführen ist. Venema [152] bestätigte später unsere Beobachtung in einem gelchromatographischen Experiment und stellte fest, daß $BaCO_3$ das Dimethylpolysiloxan bei 260 °C zersetzt. Im Vergleich der Kurven der ungeätzten Alkaliglaskapillaren H 745b und H 1072b erkennt man, wie die auf Polyäthylenglykolbasis beruhenden, temperaturempfindlichen Desaktivierungsmittel das Säulenbluten verstärken (H 745b). Dagegen vermindert eine Ätzung der Alkaliglaskapillaren mit gasförmigem HCl vor der Desaktivierung das "bleeding" (Säule H 579c gegenüber Säule H 745 b). Die am Beginn dieser Arbeit hergestellten

Dimethylpolysiloxan-Kapillaren zeigten alle ein ähnliches Bluten wie das der Säule H 579 c. Durch eine der HCl-Ätzung nachgeschalteten Behandlung mit gasförmigem, in Stickstoff stark verdünntem Fluorwasserstoff bei 450 °C konnte die Temperaturstabilität der Kapillaren etwas verbessert werden (H. Husmann [208], Säule H 910 a).

Die Messkurven für die Kapillaren H D X 2 und H D 4 geben den Bereich wieder, innerhalb dessen Zersetzungsprodukte von unterschiedlichen Mengen an stationärer Flüssigkeit auf Borsilikatglasoberflächen bei erhöhten Temperaturen gebildet werden. Aber leider erwiesen sich Borsilikatglaskapillaren gegenüber polaren "solutes" als sehr adsorptiv (siehe Abschnitt 5.1.3.).

Die durch die HCl-/H_2O-/HF-Behandlung an der Innenoberfläche entalkalisierten Alkaliglaskapillaren weisen dagegen ein bedeutend geringeres Adsorptionsverhalten auf und erreichen die Temperaturstabilität von Borsilikatglaskapillaren, wie man aus den Beispielen B 1049a und B 18b erkennen kann. Die nur HCl-/H_2O-behandelten Alkaliglaskapillaren verursachen dagegen eine etwas stärkere Zersetzung des Dimethylpolysiloxans OV 101; auch hier vermindert also eine nachfolgende Behandlung mit gasförmigem HF das Bluten des Dimethylpolysiloxans. Man kann dieses Verhalten durch eine Komplexierung der an der Kapillarinnenoberfläche verbliebenen Metallionen zu den entsprechenden Hexafluorsilikaten erklären, wodurch die Wechselwirkung mit den Polysiloxanmolekülen der stationären Flüssigkeit und damit deren Zersetzung verringert werden sollte.

Die Säule B 18c weist trotz ihrer etwas größeren Filmdicke ein anomal hohes Bluten auf. Derartige Ausreißer können im Verlauf der langwierigen Herstellung und dem aufwendigen Meßverfahren auftreten und sollen nicht verschwiegen werden. Zusätzlich ergibt sich für das oben skizzierte Messverfahren folgende systematische Schwierigkeit: wenn man im "bleeding"-Test die Flächen unter den Basislinien bei den hohen Meßtemperaturen erfassen will, so fallen die Basislinien nach Einstellung einer neuer Meßtemperatur über einen längeren Zeitraum exponentiell ab, bevor sie sich wieder parallel zum ursprünglichen Verlauf einstellen, der bei einer sehr viel niedrigeren und unkritischeren Temperatur ohne Zersetzung der stationärer Flüssigkeit registriert worden war. Will man nun bei den hohen Temperaturen die Fläche unter der Basislinie zu einem frühen Zeitpunkt und damit die gesamte Menge an Zersetzungsprodukten noch während des exponentiellen Abfalls der Basislinie erfassen, so wird die graphische Flächenauswertung problematisch. Wartet man jedoch eine längere Zeit bis sich die Basislinie parallel zum ursprünglichen Verlauf einstellt, so wird die Kapillarsäule zunächst konditioniert. Man erfaßt aber dann mit der nun sehr viel exakterer Flächenauswertung nicht mehr die gesamte Masse der "bleeding"-Produkte. In der Praxis wurde nun ein Kompromiss geschlossen und nach jeder Temperatureinstellung eine gewisse Zeit gewartet, bis

sich die Basislinie in etwa parallel zum Ursprungsverlauf eingestellt hatte. Faßt man alle Fehlermöglichkeiten des "bleeding"-Tests unter Einbeziehung der Säulenherstellung zusammen, so liegt die Fehlerabschätzung für die "bleeding"-Kurven bei 20 - 30%.

Schließlich erkennt man in Abbildung 17b, daß das höhermolekulare Dimethylpolysiloxan SE 30 (MG $1\text{-}2 \cdot 10^6$) ein geringeres Bluten als das Dimethylpolysiloxan OV 101 (MG $3 \cdot 10^4$) aufweist (Kapillaren B 1121 b und c). Dieser Befund steht mit den frühen Ergebnissen von Novotny [272] in Einklang.

5.1.3. Praktische Beispiele der Elution schwerflüchtiger Verbindungen

Die folgenden Beispiele sollen zeigen, wie sich die Zersetzung der stationären Flüssigkeiten auf Glaskapillaren mit verschieden modifizierten Oberflächen in der Praxis auswirkt. In Abbildung 18 (Anhang 2) ist Steinkohlenteer einmal auf einer HCl-/HF-behandelten Alkaliglaskapillare (a), einmal auf einer HCl-/H_2O-/HF-behandelten Alkaliglaskapillare (b) und einmal auf einer unbehandelten Borsilikatglaskapillare (c) im Temperaturprogramm chromatographiert worden. In allen drei Fällen wurde das Methyl-,Phenyl-,Vinylpolysiloxan SE 54 als stationäre Phase, Wasserstoff als Tragergas mit einer linearen Geschwindigkeit von 0,35 m/sec bei den Endtemperaturen und eine Aufheizrate von 2 °C/min gewählt. Die drei Kapillaren waren jeweils 45 m lang. Die weiteren Einzelheiten sind Tabelle 18 (Anhang 2) zu entnehmen. Für die HCl und HF-geätzten Alkaliglaskapillare (a) ist eindeutig der stärkste Basislinienanstieg festzustellen, obwohl die Filmdicke mit 65 nm am geringsten ausfiel. Die HCl-/H_2O- und HF-behandelte Alkaliglaskapillare mit einer Filmdicke von 110 nm (b) weist ein erheblich geringeres "bleeding" auf. Im Fall der Borsilikatglaskapillare mit einer Filmdicke von 69 nm (c) ist das Säulenbluten nicht zuletzt wegen der kleineren Mengen an stationärer Flüssigkeit noch etwas geringer als in (b).

Man kann erwarten, daß nicht nur die Produkte SE 30, OV 101 und SE 54, sondern Polysiloxanphasen ganz generell auf alkalireichen Glasoberflächen leichter als auf alkaliarmen oberhalb von 250 °C zersetzt werden. Meine Experimente scheinen diesen Sachverhalt im Falle des Methyl-/Phenylpolysiloxans SE 52 (95% Methyl-, 5% Phenylsubstitution) sowie der Polycarboransiloxane Dexsil 300, 400 und 410 zu bestätigen. Vorlaufige Befunde von Venema und Mitarbeiter [152] deuten ebenfalls darauf hin, daß die Polysiloxane OV 17 (50% Methyl-, 50% Phenyl) und OV 225 (Methyl-/Phenyl-Cyanoäthylsubstitution) auf HCl-geätzten und ungeätzten Alkaliglaskapillaren leichter als auf Borsilikatglaskapillaren zersetzt werden.

Systematische Untersuchungen zur Temperaturstabilität von nicht-siliziumhaltigen stationären Flüssigkeiten auf verschieden modifizierten Glasoberflächen habe ich nicht durchgeführt. Derartige Studien dürften jedoch im Falle des polaren und zugleich extrem temperaturstabilen Poly S 179 sehr schwierig sein, da sich diese stationäre Phase nach den bisherigen Ergebnissen als bislang einzige nicht statisch auftragen und sich somit die Filmdicke bzw. die Masse dieser stationären Phase in Glaskapillaren nicht exakt bestimmen läßt.

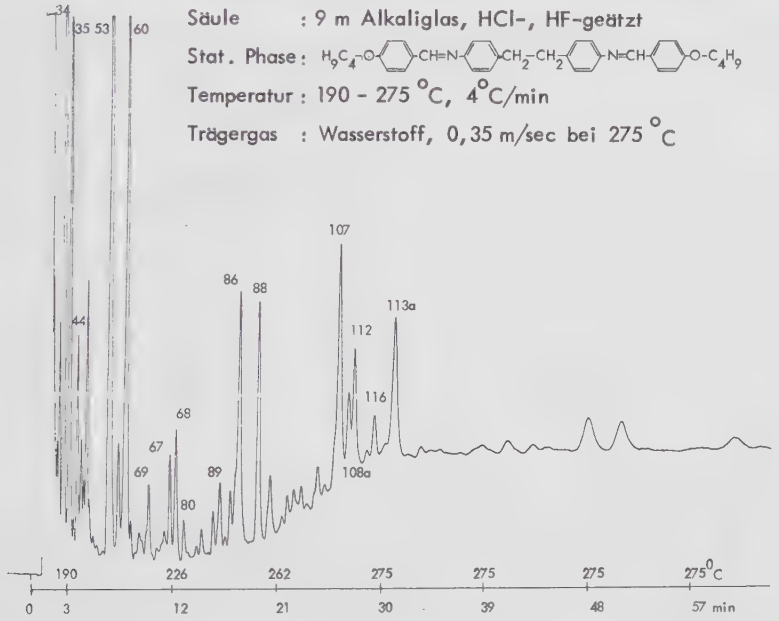
Das Bluten von stationären Flüssigkeiten in Kapillaren kann aber auch andere Ursachen als thermisch bedingte Zersetzungen haben. Dabei spielt die Haftfähigkeiten der einzelnen Produkte auf unterschiedlich modifizierten Glasoberflächen eine große Rolle.

Mit chemisch reinen Verbindungen (z.B. Squalan) lassen sich als stationäre Flüssigkeit im allgemeinen nicht sehr hohe Elutionstemperaturen erreichen. Da aber Kovats et al.[80] für ihren als stationäre Phase synthetisierten, mehrfach verzweigten $C_{87}H_{176}$ Kohlenwasserstoff eine maximale Arbeitstemperatur von 280 °C angaben, belegte ich mehrere Glaskapillaren mit diesem Produkt. Es ließ sich nur auf stark aufgerauhten Glasoberflächen gleichmäßig auftragen. Als maximale, kurzzeitige Arbeitstemperatur möchte ich aufgrund meiner Erfahrungen für diese apolare stationäre Phase in Glaskapillaren 260 °C angeben. Bei dieser Säulentemperatur und Verwendung von Wasserstoff als Trägergas konnte ich auf Glaskapillaren, die mit dem $C_{87}H_{176}$ Kohlenwasserstoff belegt worden waren, noch die stationäre Flüssigkeit Squalan (2,6,10,15,19,23 - Hexamethyltetracosan; Kovats Index 2629) sowie unter den polyzyzklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen Benzo(g,h,i) Perylen (Sdp 500 °C) eluieren. Hingegen chromatographierten Kovats et al.[80] vor zwei Meter langen gepackten Säulen, die mit dem $C_{87}H_{176}$-Kohlenwasserstoff belegt worden waren, maximal n-Hexadekan.

Selektive Trennphasen wie die von Zielinski Jr. et al.[71,76,79] hergestellten flüssigkristallinen Verbindungen sind für die gaschromatographische Analyse von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen von besonderem Interesse. Das von den Autoren synthetisierte N,N´-Bis(butoxybenzyliden)- , ´-bi-p-toluidin wurde in einer 9 m langen HCl-/H_2O-/HF-behandelten Alkaliglas- und in einer 13 m HF-geätzten Borsilikatglaskapillare statisch in Filmdicken von 160 bzw. 80 nm belegt. Trotz dieser sehr geringen Massen an stationärer Phase mußte oberhalb von 250 °C ein starkes "bleeding" konstatiert werden (Abbildung 19). Meine Ergebnisse wurden jüngst von Hlozek et al.[275] bestätigt, die das Bluten von verschiedenen nematischen stationären Flüssigkeiten in gepackten Säulen verglichen. Damit konnte die von Zielinski et al.[71] angegebene obere Temperaturgrenze von 285 °C, die aufgrund der extrem großen Wechselwirkung mit den Polyaromaten notwendig ist, für längeres isothermes Arbeiten von zwei voneinander unabhängigen Arbeitsgruppen nicht bestätigt werden.

Abbildung 19: Analyse von Steinkohlenteer mit einer Glaskapillarsäule, belegt mit einer nematischen, stationären Phase

Zuordnung der Hauptkomponenten: 34 Phenanthren, 35 Anthracen, 44 4H-Cyclopenta[d,e,f]phenanthren, 53 Fluoranthen, 60 Pyren, 69 Benzo[c]-, 67 Benzo[a]-, 68 Benzo[b]fluoren, 80 Benzo[c]phenanthren, 89 Triphenylen, 86 Benzo[a]anthracen, 88 Chrysen, 107 Benzo[b]fluoranthen, 108a Benzo[k]fluoranthen, 112 Benzo[e]-, 113a Benzo[a]pyren, 116 Perylen



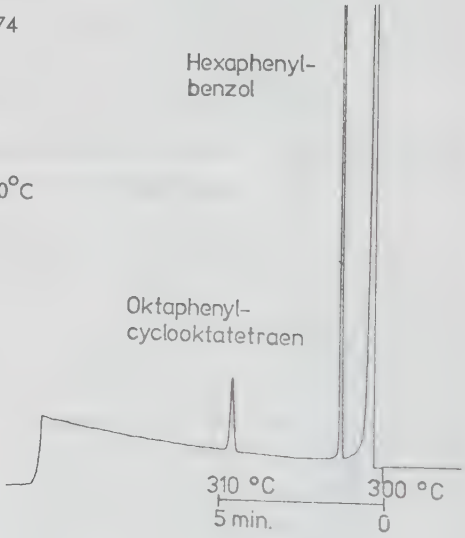
Hierdurch sind aber der Steigerung der Auflösung über eine Verlängerung der Kapillaren und dem damit verbundenem Zuwachs an theoretischen Bodenzahlen erheblich engere Grenzen als mit den gängigen Polysiloxanphasen gesetzt.

Bekanntlich weisen polymere stationäre Flüssigkeiten einen mehr oder weniger großen Anteil an niedermolekularen, relativ leicht flüchtigen Verbindungen auf. Mit Hilfe massenspektroskopischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß im Falle der Destillation des Methyl-/Phenylpolysiloxans OV 17 (MG 4000) bei 250 °C und 10^{-4} Torr nach Grimmer et al.[29] der Anteil an niedermolekularen, relativ flüchtigen Oligomeren etwas reduziert wird. Da dieses Silikonöl jedoch außerdem selbst auf aufgerauhten Glasoberflächen oberhalb von 250 °C nur schlecht haften bleibt, setzte ich es zur Untersuchung von 4-6ringigen PAKs nicht weiter ein.

Abbildung 20 zeigt Hexaphenylbenzol (MG 534) und Oktaphenylcyclooctatetraen (MG 712, Schmelzpunkt 438 °C) als Reaktionsprodukte einer Reppe-Synthe-

Abbildung 20:

Probe : Syntheseprodukt nach Reppe [274]
Säule : 11 m, i.D. 0,27 mm
Stat. Phase : Dexsil 300
Temperatur : 300 - 325 °C, 2°C/min
Trägergas : Wasserstoff, 0,66 m/sec b. 300°C



se [274]. Ich verwendete eine 11 m lange Kapillarsäule, die mit dem Dimethylcarboranpolysiloxan Dexsil 300 belegt worden war, und benutzte Wasserstoff als Trägergas. Eine hochdruckflüssigchromatographische Analyse dieser Probe gelang aufgrund der schlechten Löslichkeit speziell der zweiten Verbindung und den daraus resultierenden Detektionsproblemen nicht. Die gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung stimmte in etwa mit der massenspektroskopisch bestimmten überein, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt:

	Zusammensetzung (Massenprozent)	
	GC	MS
Hexaphenylbenzol	97,5 %	90 - 95 %
Oktaphenylcyclooctatetraen	2,5 %	5 - 10 %

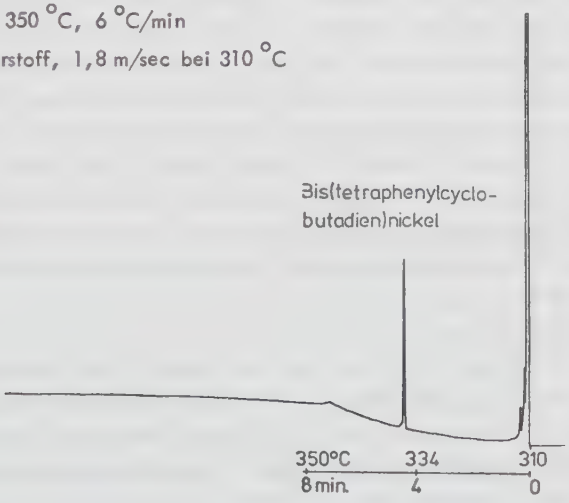
Die etwas niedrigeren gaschromatographisch bestimmten Werte für die schwerer flüchtige Komponente lassen sich auf eine partielle Kondensation der extrem schwer löslichen Verbindung während der Probenaufgabe und/oder auf eine Diskriminierung im Splitter zurückführen. Im Vergleich zu dem Verhalten der planaren polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Abbildung 16, Anhang 2) wird der Einfluß der Struktur auf das Elutionsverhalten von chemischen Verbindungen

deutlich. Während unter den planaren PAKs Benzo(a)coronen (MG 350) die bislang gaschromatographisch erfaßbare höchstmolekulare Verbindung darstellt, ist das Molekulargewicht des dreidimensionalen Oktaphenylcyclooctatetraens mehr als doppelt so hoch.

Bis(tetraphenylcyclobutadien)nickel [275] (MG 770, Schmelz- und Zersetzungspunkt 404 °C) konnte ich ebenfalls noch auf derselben Kapillarsäule gaschromatographisch erfassen (Abbildung 21), ohne jedoch eine in der Probe an-

Abbildung 21:

Probe	: Bis(tetraphenylcyclobutadien)nickel [275]
Säule	: 11 m, i.D. 0,27 mm
Stat. Phase	: Dexsil 300
Temperatur	: 310 - 350 °C, 6 °C/min
Trägergas	: Wasserstoff, 1,8 m/sec bei 310 °C



wesende Komponente von noch geringerer Flüchtigkeit zu eluieren. An diesen Beispielen erkennt man, daß die Elution von Verbindungen auch unterhalb ihres Schmelzpunktes gelingt, so lange ihr Dampfdruck bei der entsprechenden Säulentemperatur ausreicht und sich ein genügender Anteil der Moleküle der zu eluierenden Species zu seinem Transport durch die Kapillarsäule in der mobilen Gasphase aufhält. In diesem Zusammenhang wird auch klar, daß es Jaeggi [63] bereits im Jahr 1974 gelang Rubren (9,10,11,12 Tetraphenyltetracen, MG 532) mit seinen vier, aus der Molekülebene gedrehten Phenylresten von einer 5,5 m langen Kapillarsäule zu eluieren. Bis zu diesem Zeitpunkt galten Coronen (MG 300) und die Dibenzpyrene (MG 302) als die mit der Gaschromatographie noch gerade erfaßbaren höchstmolekularen polyzyklischen Aromaten.

Selbst unter isomeren kondensierten polyzyzklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen findet die Regel Bestätigung, daß raumlich kompakte Verbindungen vor "solutes" mit ausgedehnten wie z.B. planaren Strukturen eluiert werden, da letztere gegenüber der stationären Flüssigkeit eine größere Kontaktfläche aufweisen. So hat Benzo(c)phenanthren als Tetrahelicen [300] keine streng planare Struktur; in der Gaschromatographie ist aber seit langem bekannt, daß diese Verbindung weit vor ihren Isomeren Benzo(a)anthracen, Chrysen, Triphenylen und Tetracen eluiert wird.

In der gaschromatographischen Analyse gilt aufgrund zahlreicher experimenteller Erfahrungen die Regel, daß verzweigte, gesättigte Kohlenwasserstoffe stets vor den n-Alkanen gleicher C-Zahl eluiert werden. Somit sollte bei einer gegebenen Temperatur verzweigte Aliphaten mit einem höheren Molekulargewicht als geradkettige Paraffine eluiert werden. In Anbetracht dieses Sachverhalts eluierte ich den von Kovats et al. [80] synthetisierten, stark verzweigten $C_{87}H_{176}$ Kohlenwasserstoff (MG 1221) von einer 3 m langen Kapillarsäule, die mit der stationären Flüssigkeit Dexsil 410 belegt worden war. Nach ^{13}C-NMR-, IR- und massenspektroskopischen Analysen konnte kein Widerspruch zu der von Kovats aufgestellten Struktur dieser Verbindung und vor allem keine leichter flüchtige, niedermolekulare Verunreinigung festgestellt werden. Dennoch muß betont werden, daß das Trennvermögen der verwendeten, sehr kurzen Säule nicht zuletzt wegen der sehr hohen Trägergasgeschwindigkeit äußerst gering war. Wegen Löslichkeits- und Detektionsproblemen konnte diese Verbindung bislang nicht hochdruckfüssigchromatographisch untersucht werden.

Unter den Lipiden gibt es sehr viele schwerflüchtige Verbindungen, die Gegenstand zahlreicher Untersuchungen sind. Triglyceride wurden erstmals von Novotny et al. [277] im Jahr 1972 auf Glaskapillaren, belegt mit dem Dimethylpolycarboransiloxan Dexsil 300, gaschromatographiert; doch gingen die damaligen Analysen kaum über das Glycerintrimyristat hinaus. 1976 zeigten Schomburg et al. [278] erheblich bessere, von 300 - 400 °C temperaturprogrammierte Trennungen von Triglyceriden in verschiedenen natürlichen Gemischen bis einschließlich der Tristearate. Es wurden damals 20 m lange, HCl-geätzte Alkaliglaskapillaren benutzt, die mit dem Polysulfonphenyläther Poly S 179 belegt worden waren. Schulte [279] wies auf die Möglichkeit hin, mit 10 m langen Glaskapillaren Fremdfette im Triglyceridbereich von Kakaobutter zu erkennen. Von diesen Ergebnissen angeregt, wurden Ende 1978 die in Abbildung 22 (Anhang 2) dargestellten Butteranalysen auf je zwei 11 m HCl-/H_2O-/HF-behandelten Alkaliglaskapillaren unter Verwendung von Wasserstoff als Trägergas von mir durchgeführt. Die Chromatogramme gelangen mit dem Dimethylpolysiloxan SE 30 (Filmdicke 48 nm). In Vergleich zu den früher in unserem Arbeitskreis erzielten Ergebnissen konnten nun bessere Trennungen auf halb so langen Kapillaren unter

schonenderen Bedingungen erhalten werden. Besonders der letzte Punkt scheint für die Trennung von ungesättigten und thermisch empfindlichen Lipiden nicht uninteressant zu sein. Von einer 11 m langen Kapillare, die mit einem 60 nm dicken Film der als besonders temperaturstabil bekannten stationären Flüssigkeit Dexsil 300 belegt worden war (vergleiche Novotny et al. [277]), wurden dieselben Verbindungen bei einer um ca. 20 °C höheren Temperatur mit einem deutlich höheren "bleeding" eluiert. Das höhere Bluten der Dexsil-Kapillarsäule kann auf die größere Filmdicke der stationären Flüssigkeit, auf ihre große Empfindlichkeit gegenüber Spuren an Sauerstoff im Trägergas sowie auf ihre etwas schlechtere Haftfähigkeit auf glatten Oberflächen zurückgeführt werden. Selbst unter Verwendung von hochreinen Trägergasen kann Sauerstoff durch undichte Septa und/oder durch Druckreglermembrane [280] in das Trägergas diffundieren und somit in die Säule gelangen. Wahrscheinlich sind deshalb Hochtemperaturapplikationen mit Polycarboransiloxanen als stationäre Flüssigkeiten in der Glaskapillargaschromatographie nicht sehr zahlreich.

Auf unbehandelten Borsilikatglaskapillaren, die direkt mit stationärer Flüssigkeit belegt worden waren, zersetzte sich hingegen das Glycerintristearat fast vollständig.

In jüngster Zeit wurde am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung ein Vergleich der thermischen Stabilität von Alkaliglaskapillarsäulen durchgeführt, die einmal nach meinen Entwicklungsarbeiten mit gasförmigem HCl, Wasser und gasförmigem Fluorwasserstoff und einmal nach Grob [222, 237] mit wässriger Salzsäure bei 160 °C behandelt worden waren. In beiden Fällen dienten Dimethylpoysiloxane derselben Charge als stationäre Flüssigkeiten. Nach den bisherigen Ergebnissen sind die von mir entwickelten und mit Dimethylpolysiloxanen belegten Glaskapillaren thermisch etwas stabiler als die Grobschen Kapillarsäulen.

Kürzlich gelangen Dielmann et al. [281] sowie Schmid und Mitarbeitern [282] die ersten Glaskapillar-GC-MS-Kopplungsanalysen von Triglyceriden. Die Ergebnisse sind in der Tat sehr bemerkenswert, lassen aber doch noch auf Verbesserungen vor allem in zwei Zielrichtungen hoffen. Zum einen sollte das Bluten der Kapillarsäule mit etwas dickeren Filmen an stationärer Flüssigkeit, die zur Aufgabe größerer Probenmengen notwendig sind, vermindert werden, um ausreichend intensive Massenspektren über den gesamten Massenbereich von 900 - 1000 Dalton zu erhalten. Zum anderen sollte - wie von Dielmann [281] angedeutet - der Transport des GC-Eluats in die Ionenquelle und der Transfer der Ionen von dort in den Analysator-Teil des Massenspektrometers noch verbesert werden.

Abbildung 23 (Anhang 2) zeigt eine wichtige Trennung von silylierten Diglyceriden, die in der Gruppe von Herrn Dr. Lohninger, Wien, durch Solvolyse von Phosphorlipiden in einem Tierversuch gewonnen wurden. Die stark verdünnte Probe wurde wie die der z.T. stellungsisomeren Vergleichssubstanzen splitlos aufgegeben. Die Chromatogramme gelangen auf der mittelpolaren stationären Flüssigkeit OV 25 (Phenyl- Methylpolysiloxan mit 75% Phenylsubstituion am Silizium). Bislang konnten schwerflüchtige Lipide in Glaskapillaren entweder nur auf apolaren Dimethylpolysiloxanen oder auf dem von Mathews und Schwartz [61] synthetisierten Polysulfonäthern eluiert werden (Schomburg et al. [278], Shen-Nan Lin et al. [283]). Endtemperaturen von 300 °C wurden hingegen in der Glaskapillargaschromatographie mit mittelpolaren stationären Flüssigkeiten, die bei hohen Temperaturen nur schwer auf Glasoberflächen haften bleiben, bis jetzt noch nicht erreicht.

Als letztes Beispiel schwerflüchtiger Lipide analysierte ich ein kommerziell erhältliches Bienenwachs. Abbildung 24 (nächste Seite) zeigt die auf einer 46 m langen, HF-geätzten Borsilikatglaskapillare erzielte Trennung. In einer massenspektroskopischen Analyse wurden die letzten 6 Hauptkomponenten als langkettige Palmitinsäureester identifiziert; die Alkoholkomponenten stellen $n\text{-}C_{34}H_{69}OH$, $n\text{-}C_{36}H_{73}OH$, $n\text{-}C_{38}H_{77}OH$, $n\text{-}C_{40}H_{81}OH$, $n\text{-}C_{42}H_{85}OH$ und $n\text{-}C_{44}H_{89}OH$ dar. Diese Ergebnisse stimmen mit den frühen Untersuchungen von Stransky und Mitarbeitern [284] überein. In Anlehnung an meine Arbeiten erzielten Dielmann et al. [281] auch erste Ergebnisse bei der Analyse von Bienenwachs in der Glaskapillar-GC-MS-Kopplung.

Zusammenfaßend laßt sich sagen, daß Verbindungen etwa bis zu einem Molekulargewicht von 900 Dalton noch relativ gut getrennt werden konnten. Bislang wurde jedoch die von Karger [285] vertretene Lehrbuchmeinung akzeptiert, daß mit der Gaschromatographie Verbindungen mit einem höheren Molekulargewicht als 300 Dalton im allgemeinen nicht mehr erfaßbar sind.

5.1.4. Elution von polaren Verbindungen

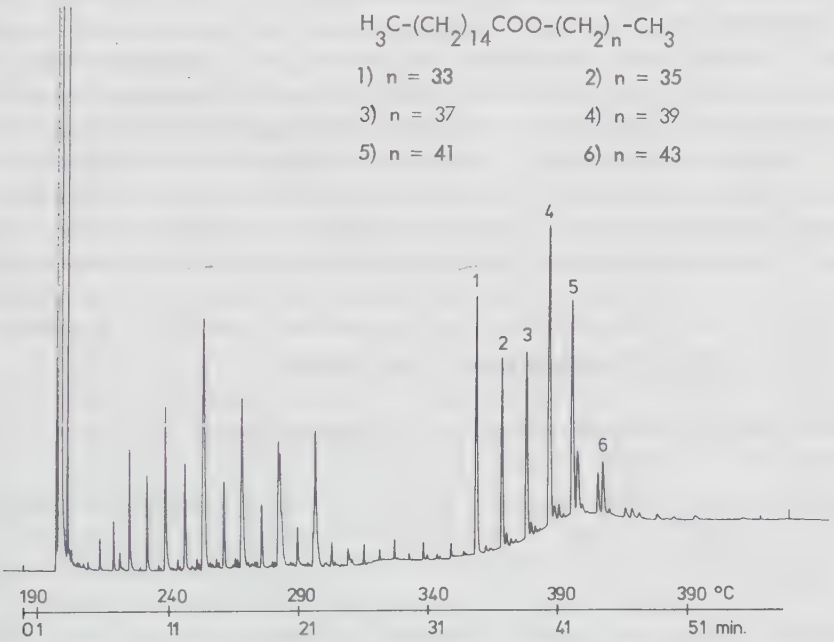
Schon nach wenigen Jahren ihrer Einführung beschränkte sich die Gaschromatographie nicht mehr allein auf die Kohlenwasserstoffanalytik, sondern dehnte sich im zunehmenden Maße auch auf die Untersuchung von polareren Verbindungen aus. In diesem Zusammenhang nimmt die Verminderung der Adsorptionseigenschaften von Glaskapillarsäulen eine zentrale Rolle in der Entwicklung der Gaschromatographie ein. Ein diesbezüglicher Literaturüberblick befindet sich in Kapitel 3 (Tabellen 6 und 7).

Abbildung 24 : Analyse von Bienenwachs

Säule : 46 m Borsilikatglas, HF-geätzt, i.D. 0,32 mm
Stat. Phase : Polysulfonphenyläther Poly S 179
Temperatur : 190 - 390 °C, 5°C/min
Trägergas : Helium, 0,25 m/sec bei 390 °C

$H_3C-(CH_2)_{14}COO-(CH_2)_n-CH_3$

1) n = 33 2) n = 35
3) n = 37 4) n = 39
5) n = 41 6) n = 43



Im Verlauf der Herstellung von Glaskapillarsäulen wird mit sogenannten Polaritätsmischungen das Elutionsverhalten von kritischen Substanzen untersucht und ihre Peakform zumeist in isothermen Chromatogrammen, aber auch unter temperaturprogrammmierten Bedingungen (Donike [286], Grob[287]) beurteilt. Für das "tailing" der polaren Testverbindungen sind Nichtlinearitäten des Verteilungskoeffizienten zwischen mobiler und stationärer Phase verantwortlich. Sie lassen sich natürlich nur bei konstanter Temperatur durch eine Auftragung der Konzentration des "solutes" in der stationären gegen die Konzentration in der mobilen Phase erfassen. Dagegen konnen temperaturprogrammierte Tests der täglichen Praxis besser entsprechen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Glaskapillarsäulen wurden generell einem von Schomburg et al.[62] eingeführten Polaritätstest unterworfen. Dazu bestimmte ich die Kovats-Indices der Testverbindungen (Tabelle 19; Abbildung 25, Anhang 2). Die besonders kritischen Substanzen sind Butanol (4) und das planare Cyclopentanon (10), dessen Carbonylgruppe ungehindert aus dem fünfgliedrigen Ring herausragt. Aufgrund der freien Zugänglichkeit der Carbonylgruppe ist es denkbar, daß Moleküle dieser Verbindung durch die Schicht der stationären Flüssigkeit diffundieren und an der Innenoberfläche von Kapillarsäulen besonders leicht irreversibel absorbiert werden. In Abbildung 25 (Anhang 2) erkennt man nur ein geringes "tailing". Dieser Sachverhalt erscheint bemerkenswert, da die Kapillarsäule für die Elution von schwerflüchtigen Species nur mit einem dünnen Film an stationärer Flüssigkeit, nicht aber mit einem Desaktivierungsmittel belegt worden war. Je geringer die Index-Werte von Testverbindungen ausfallen, um so weniger werden die polaren "solutes" gegenüber den Referenz-n-Alkanen adsorbiert. In Tabelle 19 kann man den Einfluß der Adsorptivität verschiedener Glaso-

Tabelle 19: Kovats-Retentionsindices von Testverbindungen, gemessen mit Kapillarsäulen mit verschieden modifizierten Glasoberflächen

Stationäre Flüssigkeit: Methyl-, Phenyl-, Vinylpolysiloxan SE 54

Säulen Nr.	Länge [m]	Glassorte	Filmdicke [nm]	Behandlung	Retentionsindices der Testverbindungen			
					Buttersäuremethylester	Toluol	Okten-1	Dibutyläther
B 1036	45	Alkali	65	HCl/HF, thermisch *	726,9	777,8	792	884,1
B 1095	45	Duran	54	thermisch	740,5	775,6	792,0	884,1
B 4	50	Duran	63	thermisch	733,9	771,1	791,9	884,9
B 5	50	Duran	69	thermisch	733,8	776,6	791,7	883,6
B 20 a	45	Alkali	110	HCl/H_2O/HF	722,9	775,5	791,0	883,6
B 20 b	45	Alkali	110	HCl/H_2O/HF	724,0	777,4	791,7	883,2

*) Die thermische Behandlung der stationären Flüssigkeit erfolgte in der verschlossenen Kapillare unter Sauerstoffausschluß für eine Stunde bei 330 °C

berflächen auf die Indices von Testverbindungen verfolgen. Es wurden Glaskapillarsäulen mit ausgesprochen dünnen Filmen an stationärer Phase ausgewählt, wie sie für die Elution von schwerflüchtigen Species erforderlich sind. Buttersäure-

methylester als stärker polare Verbindung wird auf den Durankapillarsäulen (Borsilikatglas) stark adsorbiert. Ohne thermische Behandlung der stationaren Flüssigkeit erwiesen sie sich sowohl in Hinblick auf die Peakform von polareren "solutes" als auch in Hinblick auf ihre Trenneffiziens als unbrauchbar; die Indices der Testverbindungen sind am höchsten. Die HCl-/HF-behandelten Alkaliglaskapillaren sind inerter, die Indices der Testverbindungen fallen niedriger aus. Die niedrigsten Index-Werte für Buttersäuremethylester erhielt ich auf den HCl-/H_2O-/HF-behandelten Alkaliglaskapillarsäulen. Einen kleinen Einfluß dürften auch die etwas dickeren Filme der stationären Flüssigkeit bewirkt haben. Die Schwankungen der Indexwerte von Toluol deuten die Schwierigkeiten an, die bei der reproduzierbaren Messung von Kovats-Indices von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehen (siehe Kapitel 5.4.). Schließlich erkennt man, daß die Indexwerte von n-Okten-1 und Dibutyläther nur in sehr geringem Umfang von verschiedenartig modifizierten Glasoberflächen abhängen. Hiermit wird klar, warum Kovats-Indices bislang fast ausschließlich zur Identifizierung oder Charakterisierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen herangezogen worden sind (z.B. Schomburg [167-270]).

In Tabelle 20 (Anhang 2) sind die Retentionsindices für verschiedene Testverbindungen zusammengestellt, die mit Kapillarsäulen mit unterschiedlichen Oberflächenmodifizierungen von mir erhalten wurden. Als stationäre Flüssigkeit diente ein von Verzele et al.[250] entwickeltes Polyäthylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von $4 \cdot 10^6$. Es soll temperaturstabiler als das bekannte Carbowax 20 M sein. Die Indexwerte, die ich auf der HCl-/H_2O-/HF-behandelten Alkaliglaskapillarsäule erhielt, sind insbesondere für die polaren "solutes" bis zu 62 (!) Indexeinheiten niedriger, als die von Verzele und Sandra [250] erzielten Werte. Aus Tabelle 20 erkennt man weiter eine verhältnißmäßig große Temperaturabhängigkeit der Indexwerte. Dieser Sachverhalt rührt von den stärker temperaturabhängigen Verdampfungswärmen der polaren "solutes" gegenüber denen der n-Alkane her (Gleichung 23, Kapitel 2.5.). Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Herstellung von gaschromatographischen Säulen (einschließlich gepackten) mit reproduzierbaren Retentionseigenschaften gegenüber polaren "solutes" sind gaschromatographische Identifizierungen von polaren Stoffen über ihre Indexwerte bislang nur beschränkt möglich gewesen. Um in der Zukunft derartige Daten zwischen verschiedenen Laboratorien austauschen zu können, müßten die Methoden der Oberflächenmodifizierung noch erheblich verbessert werden.

Abbildung 26 (Anhang 2) zeigt den Einfluß der thermischen Behandlung der stationären Flüssigkeit Dexsil 400 auf das Elutionsverhalten von polaren Verbindungen. Die Mischung stellt einen modifizierten Grob-Test [287] dar. Nach der thermischen Behandlung (Chromatogramm b) verschwindet das "tailing" der kritischen Substanzen n-Oktanol und Dicyclohexylamin. Zusätzlich werden beide "so-

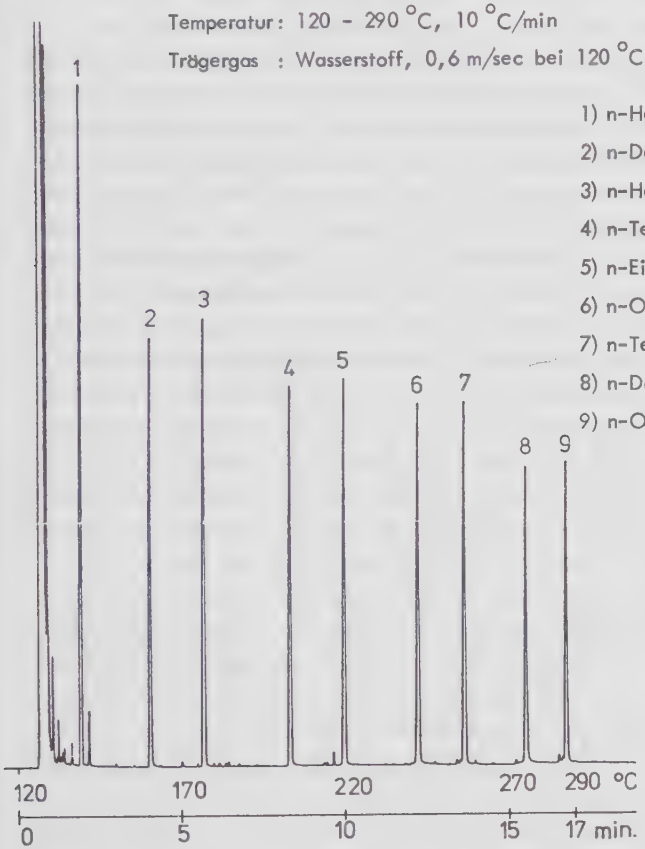
lutes" wegen der geringeren Restaktivität der Kapillarinnenoberfläche schneller eluiert. So erscheint der Oktanol-Peak (2) nach der thermischen Behandlung (b) vor n-Undekan, während ohne thermische Behandlung (a) die umgekehrte Elutionsreihenfolge festzustellen ist. Mit apolaren stationären Flüssigkeiten belegte Glaskapillaren aus synthetisch hergestelltem Quarz ("fuesed silica") zeigen dagegen ein starkes Adsorptionsverhalten gegenüber Aminen (Lipsky et al.[288]).

Donike[286] prüfte bereits vor mehreren Jahren die Zersetzung der sehr hydrolyseempfindlichen Fettsäuresilylester auf gepackten Säulen. In Abbildung 27 (nächste Seite) ist eine Probe dieser Verbindungen in quantitativer Zusammensetzung zusammen mit n-Alkanen gezeigt. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen FID-"responses" von Fettsäuresilylestern und den Kohlenwasserstoffen wurde die Probe so eingewogen, daß ungefähr gleiche Peakflachen (bzw. im Temperaturprogramm gleiche Peakhöhen) der Ester und der n-Alkane resultierten. Man erkennt auf der HCl-/H_2O-/HF-behandelten Glaskapillare eine vernachlässigbar geringe Zersetzung der Ester[124]. Die Peakhöhen differieren zwischen beiden Substanzklassen nur unwesentlich.

Einseitig methylierte Oligoäthylenglykole spielen als Lösungsmittel in der Lackindustrie eine große Rolle. In Abbildung 28a und b (Anhang 2) chromatographierte ich ein Gemisch von mehreren Homologen einmal auf einer apolaren stationären Phase (Methyl-/Phenylpolysiloxan SE 52; Abb. 28a) und einmal auf einer polaren stationären Flüssigkeit (Polyäthylenglykol Superox-4; Abb. 28 b). Wegen der geringen Wechselwirkung der "solutes" mit der apolaren stationären Phase konnten Homologe mit maximal 13 CH_2-CH_2-O - Einheiten eluiert werden. Auf der polaren Polyäthylenglykolphase erfaßte ich dagegen nur Oligomere mit 9 CH_2-CH_2-O - Einheiten. Jedoch erkennt man auf der apolaren Phase ein deutliches "tailing". Man stellt sich vor, daß die Moleküle der polaren "solutes" mit der apolaren stationären Flüssigkeit kaum wechselwirken und somit leichter bis zur Glasoberfläche diffundieren können, an der sie zum Teil irreversibel adsorbiert werden. Wegen der starken Wechselwirkung der Monomethyläthylenglykole mit dem hochmolekularen Polyäthylenglykol als stationäre Flüssigkeit gelangen die Moleküle der homologen "solutes" jedoch nicht so leicht zur adsorptiven Glasoberfläche. Man erkennt im Chromatogramm 28b kein "tailing". Schließlich versuchte ich oligomere Äthylenglykole, die in der Gaschromatographie selbst als stationäre Flüssigkeit eingesetzt werden, gaschromatographisch zu eluieren (Abbildung 29, Anhang 2). Da diese Verbindungen mit hochmolekularen Homologen als stationäre Phase im extrem starken Maß wechselwirken und somit eine schnelle Elution der Oligomeren aussichtslos erschien, benutzte ich nur die zuvor verwendete apolare Kapillarsaule. In Abbildung 29 ist ein starkes "tailing" der homologen "solutes" der stationären Flüssigkeit Carbowax 400 zu bemerken, doch war es bislang unmöglich gewesen, derartige Verbindungen gaschromatographisch über-

Abbildung 27: Elutionsverhalten von leicht zersetzlichen Fettsäuresilylestern (Donicke [286]) auf spezifisch entalkalisierten Alkaliglasoberflächen

Säule : 25 m Alkaliglas, HCl-, H_2O-, HF-behandelt; i.D. 0,27 mm
Stat. Phase: OV 101 (Dimethylpolysiloxan), Filmdicke 250 nm
Temperatur: 120 - 290 °C, 10 °C/min
Trägergas : Wasserstoff, 0,6 m/sec bei 120 °C



1) n-Hexansäuretrimethylsilylester
2) n-Dekansäuretrimethylsilylester
3) n-Hexadekan
4) n-Tetradekansäuretrimethylsilyle.
5) n-Eicosan
6) n-Oktadekansäuretrimethylsilyle.
7) n-Tetracosan
8) n-Docosansäuretrimethylsilylester
9) n-Oktacosan

haupt zu erfassen.

In den letzten Jahren hat die Bestimmung heterocyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe an Bedeutung gewonnen. Für diesen Zweck stellte ich eine Testmischung zusammen (Abbildung 30a, Tabelle 21, siehe Anhang 2), in der die beiden ersten Komponenten aus der Grobschen Polaritätsmischung [287] übernommen wurden. Die HCl-/H_2O-/HF-behandelten Alkaliglaskapillaren belegte ich mit dem Methyl-/Phenylpolycarboransiloxan Dexsil 400 nach der statischen Methode [153]. Ich wählte diese stationäre Flüssigkeit aus, um aufgrund der Lewis-Saure / Lewis-Base - Wechselwirkung zwischen stationarer Phase und "solute" die N-PAKs von den entsprechenden Stammkohlenwasserstoffen abzutrennen. Für einen

realistischen Vergleich chromatographierte ich unter denselben Bedingungen ein großtechnisches Anthracenöl (Abbildung 30b). Man erkennt, daß reale Gemische eine erhebliche größere Anzahl an Komponenten in wesentlich größeren Konzentrationsbereichen als anspruchsvolle Testmischungen enthalten. Hierdurch wird die Problematik bei der Zusammenstellung von repräsentativen Testgemischen deutlich.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß eine Vielzahl von polaren und zugleich schwerflüchtigen Verbindungen auf den spezifisch entalkalisierten, HCl-/H_2O-/HF-behandelten Alkaliglasskapillarsäulen mit vernachlässigbar geringem "tailing" eluiert werden konnten. Damit erübrigt sich für viele Applikationen eine Desaktivierung mit thermisch empfindlichen organischen Substanzen. In einer Fortsetzung dieser Arbeiten wäre es jedoch wichtig, systematisch zu untersuchen, welche Minimalmengen an polaren "solutes" noch auf welch dünnen Filmen an stationärer Flüssigkeit eluiert werden, bevor ihre vollständige Adsorption eintritt. Dieser Punkt ist in der gaschromatographischen Spurenanalyse speziell von polaren Verbindungen von herausragender Bedeutung und wurde von Schomburg et al.[239] in einer jüngst erschienenen Arbeit an einigen praktischen Beispielen demonstriert.

5.2. Relative Nettoretentionszeiten schwerflüchtiger Verbindungen

Die relative Nettoretentionszeit α und damit der Selektivitätsterm $(\alpha - 1):\alpha$ sind für die chromatographische Auflösung (Gleichung 15) von entscheidendem Einfluß. In der Liquidchromatographie kann man die Trennung eines speziellen Substanzpaares durch Variation der Polarität der mobilen und stationären Phase sehr gut optimieren. Bei Anwesenheit mehrer kritischer Stoffpaare ist dies jedoch im allgemeinen nicht mehr möglich, vielmehr müssen bei der Optimierung des Phasensystems Kompromisse geschlossen werden.

In der Gaschromatographie ist die Auswahl an Phasensystemen natürlich nicht so groß wie in der Liquidchromatographie, da im allgemeinen nur Trägergase als mobile Phase eingesetzt werden können, deren Moleküle kein Dipolmoment aufweisen und damit keinen nennenswerten Einfluß auf den Verteilungskoeefizienten der "solutes" zwischen mobiler und stationärer Phase ausüben. Deshalb gewinnt in der Gaschromatographie die Auswahl der stationären Phase stark an Bedeutung, um bestimmte Komponenten selektiv mit einer größtmöglichen relativen Nettoretentionszeit α zu trennen (vergleiche Bayer [289]).

Will man schwerflüchtige Verbindungen gaschromatographisch trennen, so wird die Erhöhung des Selektivitätsterms wegen der begrenzten Temperaturstabilität der meisten polaren stationären Flüssigkeiten nochmals stark eingeschränkt. Gerade der Einsatz von selektiven, d.h. zumeist polaren stationären Phasen erfordert trotz Verwendung sehr dünner Filme an stationärer Flüssigkeit relativ hohe Elutionstemperaturen, um polare bzw. polarisierbare Verbindungen in einem akzeptablem Zeitraum mit einem annehmbaren Signal-/Rauschverhältnis zu eluieren. Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung des Selektivitätsterms der Auflösungsgleichung besteht in der Erniedrigung der Elutionstemperatur (Gleichung 24). Diesbezügliche Untersuchungen führte ich mit Glaskapillaren, die mit sehr geringen Massen an stationärer Flüssigkeit belegt worden waren, bei den Trennungen von diastereomeren Alkanen, polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und aromatischen Laktonen durch.

Ferner erprobte ich in der vorliegenden Arbeit mehr als zwanzig als temperaturstabil angesehene stationäre Flüssigkeiten für die glaskapillar-gaschromatographische Analyse von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Damit sollte eine Vergleichsmöglichkeit mit der modernen Liquidchromatographie unter Einbeziehung der chemisch an das Trägermaterial gebundenen stationaren Phasen geschaffen werden. Außerdem wurde in vielen Fällen aus den relativen Nettoretentionszeiten α der getrennten "solutes" entsprechend Gleichung 24

- die Differenzen $\Delta\Delta G$ ihrer Freien Verdampfungsenthalpien ΔG,
- die Differenzen ΔH_v ihrer Verdampfungsenthalpien H_v aus der stationären Flüssigkeit und
- die Differenzen $\Delta\Delta S$ ihrer Entropieänderungen ΔS beim Übergang von der stationären in die mobile Phase berechnet.

Dabei ist jedoch folgendes Problem zu beachten. Einerseits sind für eine exakte Bestimmungen von ΔH_v und $\Delta\Delta S$ möglichst große Temperaturintervalle erforderlich. Andererseits macht sich aber über große Temperaturbereiche die Abhängigkeit der Verdampfungsenthalpien von der Temperatur stärker bemerkbar. Deshalb schloß ich in meinen Untersuchungen einen Kompromiss und berücksichtigte nur Temperaturintervalle von ca. 50 °C.

Die Temperaturabhängigkeit von ΔH_v kann für den Bereich der untersuchten Temperaturintervalle sofort in den Auftragungen der Logarithmen der relativen Nettoretentionszeiten α gegen die reziproke Temperatur an einem nichtlinearen Verlauf der Messpunkte erkannt werden. Ein derartiges Verhalten deutet sich aber lediglich bei den Trennungen Chrysen/Triphenylen sowie Benzo(e)-/Benzo(a)pyren auf der stark polaren stationären Phase Poly S 179 an (siehe Abbildung 49, Anhang 2).

Die aus den α-Werten berechneten Differenzen von Freien Verdampfungsenthalpien sind von chromatographischem Interesse, da sie mit den Differenzen der Kovats-Indices parallel gehen [30]. Somit stellt der von Schomburg [267] eingeführte Begriff des Homomorphiefaktors die Differenz zwischen der Freien Verdampfungsenthalpie der interessierenden Verbindung und dem n-Alkan gleicher Kohlenstoffzahl aus derselben stationären Phase dar.

5.2.1. Relative Nettoretentionszeiten und daraus abgeleitete Größen von Alkanen

5.2.1.1. n-Alkane

In Tabellen 22, 23, 25, 26 und 29 (alle Anhang 2) sind die relativen Nettoretentionszeiten α von aufeinanderfolgenden n-Alkanen für verschiedene Temperaturen aufgelistet. In den Tabellen 22 (Nonan bis Pentadekan; Elutionstemperaturen 80, 90, 100 und 110 °C) und 25 (Undekan bis Okatadekan; Elutionstemperaturen 120, 130 und 140 °C) wurden die Totzeiten durch Zumischen von Methan sowie nach Peterson und Hirsch [290] bzw. nach der Haferkamp-Formel [291] bestimmt. Man erkennt, wie die α-Werte und die sich daraus ergebenden Differenzen $\Delta\Delta G$ der Freien Bildungsenthalpien ΔG bei konstanter Temperatur mit wachsender C-Zahl ständig abnehmen. In den Spalten P^*_{Diff} der Tabellen 22, 25, 26 und 29 sind die diesbezüglichen, in t-Tests ermittelten Wahrscheinlichkeiten aufgelistet. Der Grund für die kontinuierliche Abnahme der α- und $\Delta\Delta G$-Werte liegt darin, daß

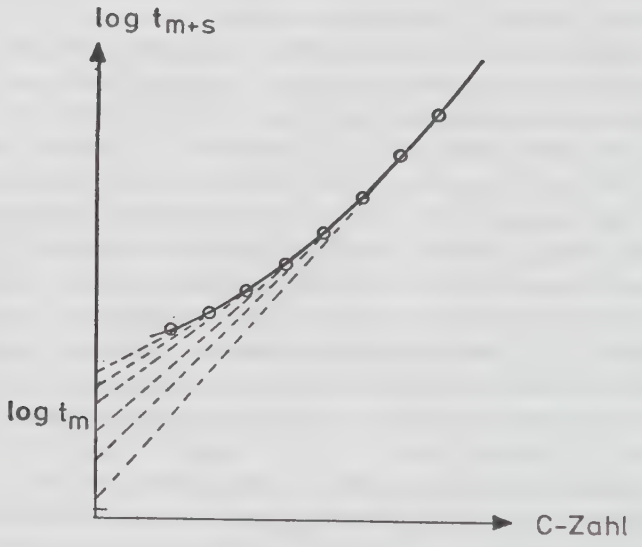
der relative Zuwachs um eine CH_2- bzw. CH_2-CH_2-Gruppe mit ansteigender C-Zahl der n-Alkane immer niedriger ausfällt. In Tabelle 29 kann dieser Trend sogar bis Tetracontan beobachtet werden. Erste Hinweise hierfür gab Kovats [30] bereits im Jahr 1958 für den n-Alkanbereich von Butan bis Dodekan. Bei der Totzeitbestimmung nach Peterson und Hirsch [290] unterscheiden sich die relativen Nettoretentionszeiten zwischen den Homologen, die zur Totzeitbestimmung herangezogen werden, nicht, da für diese Verbindungen eine lineare Abhängigkeit der Logarithmen ihrer Nettoretentionszeiten von ihrer C-Zahl definiert wird. In einer kürzlich publizierten Arbeit kamen Jennings und Yabumoto [292] hingegen zu der Schlußfolgerung, daß die relativen Nettoretentionszeiten von aufeinanderfolgenden Homologen generell unabhängig von ihrer C-Zahl sind. Diese Meinung steht im krassen Widerspruch sowohl zu Kovats' [30] als auch zu meinen Daten. Außerdem erkannten die Autoren in ihrem Beitrag den thermodynamischen Zusammenhang zwischen $\ln \alpha$ und der absoluten, reziproken Temperatur nicht.

Die Spalte $P_{Diff.}^{**}$ (Berechnung durch t-Test) in den Tabellen 22 und 25 gibt schließlich an, mit welcher Wahrscheinlichkeit die α-Werte differieren, wenn einmal die Totzeitbestimmung durch Zugabe von Methan und zum anderen nach Peterson und Hirsch [290] bestimmt wurde.

Einen systematischen Überblick über die Abhängigkeit der Totzeit t_m und damit der Abhängigkeit der relativen Nettoretentionszeiten α von der Auswahl der drei Homologen, die nach Peterson und Hirsch [290] zur Totzeitbestimmung herangezogen werden, gibt Tabelle 23a (Anhang 2). Die Messungen erfolgten auf einer 155 m langen Glaskapillare mit 307 000 theoretischen Böden bei einem Kapazitätsverhältnis $k' = 21{,}4$ und einer maximalen Trennzahl von 78. Man erkennt, wie die α-Werte bis zu ca. 17% voneinander differieren können, je nach dem welche drei aufeinanderfolgenden n-Alkane zur Berechnung der Totzeit nach Peterson und Hirsch [290] herangezogen werden. Die Ursache für dieses Verhalten liegt darin, daß besonders bei Hinzuziehung von starker retardierten Homologen durch die lineare Extrapolation für die Totzeit t_m etwas zu geringe Werte gefunden werden als ihrem wahren Wert entspricht (siehe Abbildung 31, nächste Seite). Ballschmitter et. al. [163, 164] erkannten vor kurzem den gleichen Trend. Die Differenz zwischen der Totzeitbestimmmung durch Messung der Retention von Methan sowie der Berechnung nach Peterson und Hirsch [290] kann sehr klein gehalten werden, wenn man für die rechnerische Bestimmung drei nur schwach retardierte Homologe heranzieht. Bestimmt man bei FID-Detektion die Totzeit durch Zugabe von Methan und unterwirft man die log t_s/C-Zahl - Datenpaare einer Regressionsanalyse, so läßt sich durch einen Vergleich der Summe der Fehlerquadrate feststellen, daß man im untersuchten Bereich von n-Heptan bis n-Tetradekan die Abhängigkeit des Logarithmus der Nettoretentionszeit von der C-Zahl der n-Alkane mit einer Wahrscheinlichkeit $P \geq 99{,}95$ % besser mit einer Funktion zweiten als mit ei-

Abbildung 31:

Schematische Darstellung der extrapolatorischen Bestimmung der Totzeit nach Peterson und Hirsch [290].



t_{m+s} = Gesamtretentionszeit, t_m = nach Peterson und Hirsch [290] extrapolierte Totzeit

ner Funktion ersten Grades beschreiben kann (Tabelle 23b, Anhang 2).

Wie bereits erwähnt, nehmen die α-Werte aufeinanderfolgender n-Alkane mit steigender Temperatur kontinuierlich ab (Tabellen 22, 25, 26); die Trennungen werden schlechter. In den Tabellen 24a-c und 27a-c mit den dazugehörigen Abbildungen 32 und 33 (alle Anhang 2) ist dieser, Gleichung 24 entsprechende thermodynamische Zusammenhang dargestellt. Die für den Übergang der aufeinanderfolgenden n-Paraffine aus der stationären in die mobile Phase ermittelten Differenzen ΔH_v der Verdampfungsenthalpien H_v sind in den Tabellen 24b und 27b berücksichtigt; die für den Phasenwechsel der "solutes" berechneten Entropieänderungen $\Delta\Delta S$ befinden sich in den Tabellen 24c und 27c. Dabei wurden die C-Zahl-Bereiche C-9 - C-15 (Tabelle 24) und C-22 - C-34 (Tabelle 27) für verschiedene Elutionstemperaturen berücksichtigt. Die Korrelationskoeffizienten $\geq 0{,}99$ für die erhaltenen Geradengleichungen deuten darauf hin, daß die erhaltenen Verdampfungswärmen H_v pro CH_2- bzw. CH_2-CH_2-Gruppe in den untersuchten Temperaturbereichen nicht von der Temperatur abhängen.

Tabelle 28 (Anhang 2) gibt einen Vergleich der Differenzen von Phasenumwandlungswärmen von aufeinanderfolgenden n-Alkanen wieder, die gaschromatographisch von Kovats [30] bereits 1958 auf der apolaren Phase Apiezon L, in eigenen Versuchen auf den stationären Phasen OV 101 (Dimethylpolysioxan) und SE 52 (Methyl-/Phenylpolysiloxan (95:5)) sowie hochdruckflüssigchromatographisch von Vonach und Schomburg [293] mit chemisch an das Trägermaterial gebundenen Oktadecylresten bestimmt wurden. In meinen Versuchen bestimmte ich für den Bereich von n-Nonan bis n-Pentadekan Freie Verdampfungswärmen ΔG zu 452 - 507 cal pro CH_2-Gruppe. In diesem C-Zahl-Bereich ließen sich mit ca. 150 m langen Kapillarsäulen Trennzahlen von 78 erzielen (siehe Kapitel 5.1.). Man kann also mit hochauflösenden Kapillarsäulen noch Differenzen von Freien Verdampfungsenthalpien von 6 - 7 cal/Mol unterscheiden.

In der Liquidchromatographie beträgt die Freie Phasenumwandlungsenergie von der stationären in die mobile Phase pro Methylengruppe nur 170 cal [293]. Mit den beschriebenen HPLC-Säulen von 15 cm Länge wurden aber nur Trennzahlen zwischen 4 und 5 erreicht, so daß die kleinsten feststellbaren Differenzen von Phasenumwandlungsenergien zwischen den zu trennenden "solutes" nur 34 - 42 cal/Mol betragen. Die Verdampfungswärmen H_v wurden in der vorliegenden Arbeit zu 950 - 1000 cal pro CH_2-Gruppe ermittelt. Demgegenüber beträgt die Differenz der kalorimetrisch am Siedepunkt von n-Nonan und n-Oktan gemessenen Verdampfungsenthalpien ca. 770 cal/Mol$_{CH_2}$ [294].

In der Liquid- erhält man im Vergleich zur Gaschromatographie über zehnmal so hohe Differenzen der Entropieänderungen für den Übergang des "solutes" von der chemisch gebundenen stationären Phase (Oktadecylreste) in die stark polare mobile Phase (Methanol/Wasser; 5:1); der Ordinatenabschnitt fällt in der Auftragung von $\ln \alpha$ gegen $1/T$ wesentlich größer aus. Vermutlich liegen die Moleküle des "solutes" in der stark polaren mobilen Phase in einem anderen Ordnungszustand als in der apolaren stationären Phase vor.

Man kann also aus wenigen gaschromatographischen Messungen die Differenzen von Verdampfungsenthalpien schnell, wenn auch nur grob abschätzen. Man ist aber nicht auf hochreine Stoffe angewiesen, da während des chromatographischen Prozeßes die Verunreinigungen von den interessierenden Komponenten getrennt werden.

n-Alkane als typische Vertreter apolarer "solutes" können aus polaren stationären Flüssigkeiten dann mit einem geringeren Energieaufwand in die mobile Gasphase überwechseln, wenn die zumeist langkettigen Moleküle der stationären Flüssigkeit anschließend erneut untereinander in Wechselwirkung treten können. In der chromatographischen Praxis wirkt sich dieser Effekt in einer Erniedrigung der relativen Nettoretentionszeiten aus. Die Retentionsdaten von Littlewood und

Willmott [295] sowie meine Ergebnisse (Tabelle 29, Anhang 2) bestätigen diesen Trend bis hin zu n-Tetracosan. Interessanter Weise erhielt ich auf dem geringfügig polararen Dimethylpolysiloxan OV 101 als stationäre Flüssigkeit etwas niedrigere Werte von Freien Verdampfungsenthalpien für dieselben aufeinanderfolgenden n-Alkane als Kovats [30] auf dem weniger polaren Apiezon L (Tabelle 28, Anhang 2).

Der von Schomburg [267] eingeführte Begriff des Homomorphiefaktors entspricht der Differenz zwischen der Freien Verdampfungsenthalpie der interessierenden Verbindung und dem n-Alkan gleicher C-Zahl aus derselben stationären Phase dar. Hierzu ein praktisches Beispiel: Abbildung 34 (Anhang 2) zeigt ein temperaturprogrammiertes Gaschromatogramm eines großtechnisch anfallenden Braunkohlenteeres. Die n-Alkane werden in ungefähr gleichen Abständen eluiert. Interpoliert man linear zwischen den homologen Verbindungen, so erhält man nach van den Dool und Kratz [172] die "linearen" Indices. Wie man bei genauer Betrachtung erkennt, werden die Abstände mit wachsender Kohlenstoffzahl jedoch zunehmend kleiner, da sich letztendlich der Zuwachs um eine Methylengruppe mit steigendem Molekulargewicht anteilmäßig immer weniger stark bemerkbar macht; entsprechend sinken unter isothermen Bedingungen die relativen Nettoretentionszeiten der aufeinanderfolgenden n-Alkane und die Differenzen ihrer Freien Verdampfungsenthalpien (vergleiche Tabellen 22, 23, 25, 26 und 29, alle Anhang 2). Kurz vor den Paraffinen werden die 1-Alkene gleicher C-Zahl eluiert. Unter isothermen Bedingungen beträgt ihr Homomorphiefaktor -11 Kovats-Indexeinheiten für Dimethylpolysiloxane als stationäre Flüssigkeiten. Legt man zwischen n-Hepta- und n-Oktadekan einen Unterschied der Freien Verdampfungsenthalpien von 1700 J (407 cal) bei einer Elutionstemperatur von 140 °C zugrunde (Tabelle 25), so nehmen oberhalb von Oktadekan die Unterschiede der Freien Verdampfungsenthalpien zwischen den 1-Alkenen und den Stammparaffinen ausgehend von 187 J/Mol (45 cal/Mol) mit zunehmender C-Zahl kontinuierlich ab. Deshalb wird es im höheren C-Zahl-Bereich immer schwieriger, die 1-Alkene von den n-Alkanen zu trennen (siehe Abbildung 34).

5.2.1.2. Relative Nettoretentionszeiten und daraus abgeleitete Größen einiger stark verzweigter Alkane

Die gaschromatographische Trennung von diastereomeren Alkanen läßt sich wegen der notwendigen, sehr hohen Trenneffizienz nur mit Kapillarsäulen erreichen. Bereits 1960 zeigten Simmons et al. [296] eindrucksvolle Beispiele für die Trennung von stereoisomeren Aliphaten bis in den C-9 - Bereich. Später gelangen Schomburg und Henneberg [171] auch Trennungen von diastereomeren Paraffinen

mit maximal 13 C-Atomen. Über die chromatographische Auflösung von noch höhermolekularen diastereomeren Alkanen ist aber bislang kaum berichtet worden. Lediglich Maxwell et al. [297-299] zeigten knappe Antrennungen der Diastereomeren des Pristans (2,6,10,14 Tetramethylpentadekan) in einer synthetisch zusammengestellten Mischung. Bemerkenswerter Weise gelang die Trennung nur auf einer Kapillare, die mit einem Butandiolsuccinatsuccinatpolyester - einer ausgesprochen polaren stationären Flüssigkeit - belegt worden war. Mit der apolaren stationären Phase Apiezon L, die im wesentlichen aus hochmolekularen Kohlenwasserstoffen besteht, waren die Autoren nicht erfolgreich. Knappe Antrennungen der Diastereomeren des Pristans und Phytans auf einem Dimethylpolysiloxan als stationäre Flüssigkeit lassen sich in einer spurenanalytischen Arbeit von Grob [74] erkennen.

Abbildungen 35a und b (Anhang 2) zeigen in der Übersicht sowie im Ausschnitt ein temperaturprogrammiertes Gaschromatogramm eines paraffinbasischen Erdöldestillats (Siedebereich 250-330 °C, 760 Torr), das ich mit einer 140 m langen Glaskapillarsäule erhielt. Die Temperatursteigerungsrate betrug nur 0,8 °C, um entsprechend Gleichung 16 eine hohe Auflösung zu erreichen. Als stationäre Flüssigkeit diente der von Kovats und Mitarbeitern [80] synthetisierte, mehrfach verzweigte $C_{87}H_{176}$ Kohlenwasserstoff. Unter isothermen Bedingungen erreichte ich mit dieser Kapillare 295 000 theoretische Böden bei einem Kapazitätsverhältnis k´ = 20,4. Man erkennt Antrennungen der Diastereomeren des 2,6,10 Trimethylpentadekans, des Pristans (2,6,10,14 Tetramethylpentadekan) und des Phytans (2,6,10,14 Tetramethylhexadekan), die der von Maxwell et al. [321] und von Grob [74] gezeigten bereits deutlich überlegen sind. Die drei Inhaltsstoffe des Erdöls werden heutzutage als Derivate des Phytols aufgefaßt [300] und spielen in der Erdölexploration eine große Rolle. Phytan und Pristan wurden aufgrund ihres charakteristischen Retentionsverhaltens und durch einen Vergleich ihrer im vorliegenden Gemisch gemessenen Kovats-Indices mit den bei gleicher Säulentemperatur von reinen Vergleichssubstanzen erhaltenen Indices bestimmt. Im Falle des 2,6,10 Trimethylpentadekans stellte ich die im paraffinbasischen Erdöldestillat gemessenen Indices dem nach Schomburg [171, 267-270] aus Inkrementen abgeschätzten Index-Wert gegenüber. Für die Messungen benutzte ich eine 100 m langen Glaskapillarsäule, die unter isothermen Bedingungen 217 000 theoretische Böden bei einem k´-Wert von 17,4 aufwies. Als stationäre Phase diente das Dimethylpolysiloxan OV 101. Ein weiterer Hinweis für die Trennung von Diastereomeren besteht darin, daß auf allen drei verwendeten stationären Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität stets "Dublett-Peaks" mit fast gleicher Peakflache erhalten wurden. Außerdem erhielt ich aus Massenspektren starke Hinweise auf die Struktur der drei Verbindungen. Die Spektren wurden in einer GC-MS-Kopplungsanalyse aufgenommen, in der wir eine 50 m lange Glaskapillare mit einem extra

dicken Film von 550 nm an stationärer Flüssigkeit (Dimethylpolysiloxan OV 101) einsetzten, um Massenspektren der stark verzweigten Verbindungen von ausreichender Intensität zu erhalten. Zum Vergleich standen die zahlreichen Isoprenoidmassenspektren von Holzer, Oro, Tornabene [301], sowie der Arbeitsgruppe um Calvin [302,303] zur Verfügung.

Bei der gaschromatographischen Analyse fällt auf, daß Pristan und Phytan von dem verzweigten $C_{87}H_{176}$-Kohlenwasserstoff weniger stark als n-Heptadekan bzw. n-Oktadekan retardiert werden, während auf Dimethylpolysiloxanen diese Normalkohlenwasserstoffe jeweils zuerst eluiert werden. Für die Trennung der Diastereomeren des Pristans und Phytans erwies sich der hochmolekulare Kohlenwasserstoff gegenüber dem Polysiloxan als selektiver. Dies belegen die relativen Nettoretentionszeiten α' sowie die daraus berechneten Differenzen der Freien Verdampfungsenthalpien $\Delta\Delta G$ und die Differenzen der Verdampfungsenthalpien ΔH_V in den Tabellen 30 a und b (Anhang 2). Überraschenderweise stellte sich jedoch das Polyäthylenglykol Carbowax 20 M bei einer Elutionstemperatur von 90 °C als noch selektivere Trennphase für die Trennung der Diastereomeren heraus (Tabelle 30c, Abbildung 35c; beide Anhang 2). Diese Beobachtung schraubt die von Schomburg [124] zu allgemein formulierte Meinung wohl etwas zurück, daß man in der Kohlenwasserstoff-Analytik Selektivitätswechsel nicht erfolgreich einsetzen kann, um bessere relative Flüchtigkeiten der "solutes" zu erzielen. Auf der anderen Seite wird die frühzeitige Antrennung der Pristan-Diastereomeren von Maxwell et al. [297] auf dem noch polareren Butandiolsuccinatpolyester in gewisser Weise bestätigt. Am Beispiel der mit Carbowax 20 M belegten Glaskapillare läßt sich besonders gut erkennnen, wie durch eine Absenkung der Elutionstemperatur von 120 auf 90 °C die Auflösung der diastereomeren Kohlenwasserstoffe erheblich verbessert wird (Abbidlungen 35 d-f). Außerdem konnte ich bei 90 °C noch ein Peakpaar von n-Hexadekan trennen, das bei höheren Elutionstemperaturen mit dem Normalkohlenwasserstoff zusammenfällt. Trotz zahlreicher Bemühungen gelang es nicht, alle 4 möglichen Diastereomere des Phytans mit seinen drei chiralen Zentren zu trennen. Für Pristan und 2,6,10 Trimethylpentadekan mit jeweils zwei chiralen Zentren wurden jedoch erwartungsgemäß in beiden Fällen 2 Peaks von ungefähr gleicher Größe erhalten.

Nach Gleichung 15 wird die chromatographische Auflösung von zwei Peaks nicht nur durch deren relative Nettoretentionszeit α', sondern auch durch die Quadratwurzel der theoretischen Boden der Säule bestimmt. Da die Kapillare mit dem $C_{87}H_{176}$-Kohlenwasserstoff als stationäre Flüssigkeit deutlich höhere Bodenzahlen als die Carbowax-Säule aufwies (Tabellen 30a-c, Anhang 2), erhielt ich mit der apolaren Säule geringfügig bessere Auflösungen der untersuchten Diastereomeren (Abbildungen 35g und h, Anhang 2). Allerdings verdoppelten sich bei dem Säulenwechsel die Retentionszeiten in etwa. So betrug die Retentionszeit des

Pristans auf der mit Polyäthylenglykol belegten Glaskapillare ca. 90 Minuten (Säulentemperatur 90 °C) und auf der mit dem $C_{87}H_{176}$ belegten Glaskapillare ca. 200 Minuten (Säulentemperatur 120 °C). Ferner deutet sich eine Umkehr der Elutionsreihenfolge der Diastereomeren des Pristans bei dem Säulenwechsel an (vergleiche Abbildung 35e mit 35g, Anhang 2). Schließlich erkennt man im Vergleich zu Abbildung 35b, daß unter sorgfältig optimierten, isothermen Arbeitsbedingungen bedeutend bessere Auflösungen als im Temperaturprogramm selbst mit niedrigen Aufheizraten erhalten werden.

Die gezeigten Chromatogramme deuten außerdem an, daß sich Aliphaten in Polyäthylenglykolen im Vergleich zu anderen polaren stationären Phasen relativ gut lösen. Extrem schlechte Loslichkeiten von n-Alkanen stellte ich in dem temperaturstabilen und zugleich stark polaren Polysulfonphenyläther Poly S 179 fest. Aus technischen Gründen bestimmte ich nicht die Löslichkeiten von Paraffinen in diesem Produkt, sondern umgekehrt die Löslichkeit des Polysulfonphenyläthers in n-Heptadekan. Selbst bei 250 °C lösten sich weniger als 0,79 mg des Polymeren in 1000 Milligramm des Paraffins. Damit eignet sich die stationäre Flüssigkeit nicht zur Indexbestimmung auf der Basis von n-Alkanen, weil die erforderlichen Homologen in zu geringen zu den zu analysierenden Mischungen dotiert und somit in komplexen Mischungen wie z.B. von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht mehr sicher erkannt werden können.

5.2.2. Aus relativen Nettoretentionszeiten abgeleitete Größen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten

Analog zum vorangegangenem Abschnitt 5.2.1. wurden die relativen Nettoretentionszeiten α von 2-6kernigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) sowie von einigen Derivaten auf Kapillarsäulen bestimmt, die mit verschiedenen stationären Flüssigkeiten belegt worden waren. Zusätzlich berechnete ich aus diesen Retentionsdaten die Differenzen $\Delta\Delta G$ der Freien Verdampfungsenthalpien ΔG, die Differenzen ΔH_v der Verdampfungsenthalpien H_v und die Differenzen $\Delta\Delta S$ der Entropieänderungen für den Übergang der "solutes" von der stationären in die mobile Phase.

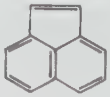
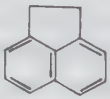
5.2.2.1. Zwei- und dreiringige Verbindungen

Zwei- und dreiringige aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate kommen als Hauptkomponenten im Naphthalin- und Anthracenöl vor, die im Zuge der großtechnischen Destillation von Steinkohlenteer anfallen. In anfänglichen Versuchen stellte ich zunächst verschiedene, schwer trennbare Vertreter des Naphthalinöls in Testgemischen zusammen und chromatographierten diese bei ver-

schiedenen Temperaturen. Abbildung 36 (Zuordnung Tabelle 31, beide Anhang 2) gibt den wichtigen Bereich von Benzo(b)furan (2) bis Dibenzofuran (27) wieder. Als stationäre Phase verwendete ich das apolare Dimethylpolysiloxan OV 101, um zu zeigen, inwieweit sich Dimethylpolysiloxane als apolare stationären Flüssigkeiten für die kritische Trennung von Naphthalin/Benzo(b)thiophen eignen. Außerdem bestimmte ich die Kovats-Indices der Testverbindungen. In Abbildung 36 (Anhang 2) werden Benzo(b)thiophen und Naphthalin bei 110°C selbst auf der 90 m langen Kapillare in weniger als 34 Minuten getrennt, obwohl Stickstoff als relativ langsames Trägergas benutzt wurde. Trotzdem ist meine Trennung immer noch deutlich schneller als die kürzlich von Scevcik[115] gezeigte. Der Autor benutzte eine zweidimensionale gaschromatographische Anordnung nach dem Deans-Prinzip[304] mit zwei gepackten Säulen unterschiedlicher Polarität und temperaturprogrammierte außerdem noch.

In Abbildung 36 fällt die starke Retardation des polaren Azulens gegenüber seinem unpolaren Naphthalin-Isomer sowie gegenüber Benzo(b)thiophen auf, die auf eine verstärkte Wechselwirkung des nichtbenzoiden "solutes" mit der stationären Flüssigkeit zurückzuführen ist. Ferner wird in dem gezeigten Chromatogramm die bislang ungelöste Aufgabe offenbar, sämtliche Dimethylnaphthaline in einem Durchlauf zu trennen. Diesem Ziel kamen bislang Tesaric et al.[96] sehr nahe, indem sie zwei, jeweils mit sehr speziellen Mischphasen belegte Glaskapillaren miteinander koppelten.

In Tabelle 32 (Anhang 2) sind die relativen Nettoretentionszeiten α sowie die Differenzen $\Delta\Delta G$ der Freien Verdampfungsenthalpien von einigen wichtigen Stammverbindungen für vier verschiedene Elutionstemperaturen aufgelistet. Wie zuvor in den Tabellen 22 und 25 (beide Anhang 2), erkennt man auch hier zum Teil signifikante Differenzen der α - und $\Delta\Delta G$-Werte, die auf die zwei verschiedenen Arten der Totzeitbestimmung zurückzuführen sind. Die $\Delta\Delta G$-Werte zwischen Acenaphtylen und Acenaphthen

Acenaphthylen  Acenaphthen 

sind im Vergleich zu den $\Delta\Delta G$-Werten zwischen 1-Alkenen und n-Alkanen gleicher C-Zahl mit 597 J/Mol - gemessen bei 80 °C - sehr groß. Dagegen berechnet sich unter Zugrundelegung des Schomburgschen Inkrementes von -11 Kovats-Indexeinheiten für ein α-Olefin und der relativen Nettoretentionszeit von n-Dodekan zu n-Undekan (Tabelle 22) der $\Delta\Delta G$-Wert zwischen 1-Dodecen und n-Dodekan zu 251 J/Mol für eine Saulentemperatur von 80 °C. Diese Daten zeigen deutlich, daß es sich bei Acenaphthylen nicht um ein gewöhnliches Olefin handeln kann und Kon-

jugationen von Doppelbindungen in "solute"-Molekülen eine große Rolle für die Wechselwirkung mit der stationären Flüssigkeit spielen.

In Abbildung 37 (Daten Tabelle 33a, beide Anhang 2) sind die Logarithmen der relativen Nettoretentionszeiten einiger repräsentativer Komponenten des Naphthalinöls gegen die reziproke, absolute Temperatur aufgetragen. Die Trennung Azulen/Naphthalin hängt sehr stark von der Elutionstemperatur ab, etwas weniger das Paar Acenaphthen/Acenaphthylen. Ferner erkennt man anhand der Ordinatenabschnitte, daß die Entropiebeiträge für die Trennungen der verschiedenen Aromaten stark variieren. Die aus den Steigungen bzw. den Ordinatenabschnitten der Geraden berechneten Differenzen der Verdampfungsenthalpien ΔH_v bzw. die Differenzen der Entropien $\Delta\Delta S$ zwischen den "solutes" sind in den Tabellen 33b und 33c (beide Anhang 2) aufgelistet. Erwartungsgemäß ist die Differenz der Verdampfungsenthalpien zwischen Napthalin und Azulen mit 854 cal/Mol relativ hoch. Jedoch liegt die Differenz der Stabilisierungsenergien zwischen den beiden Isomeren mit 29 kcal/Mol in einer ganz anderen Größenordnung.

Abbildung 38 und Tabelle 34 (beide Anhang 2) zeigen die Trennung von Testverbindungen, von denen die meisten als Hauptkomponenten im Anthracenöl zu finden sind. Als stationare Phase benutzte ich ein von Sandra und Verzele[250] eingeführtes, sehr hochmolekulares Polyäthylenglykol (MG $4 \cdot 10^6$), das gegenüber dem herkömmlichen Carbowax 20 M eine verbesserte Temperaturstabilität aufweisen soll. Die Filmdicke in der Säule betrug 66 nnm. Im Vergleich zum unpolaren Dimethylpolysiloxan OV 101 (Abbildung 39, Tabelle 35) fällt die relativ schlechte Trennung von Anthracen und Phenanthren auf. Dieses Verhalten wird durch die Beobachtung von Proksch[39] gestützt. Andererseits wechselwirken die polaren Stickstoffverbindungen mit dem Polyäthylenglykol erheblich stärker als die beiden unsubstituierten Aromaten. Die sekundären Amine Carbazol und 9,10-Dihydroacridin werden gegenüber den tertiären Aminen N-Äthylcarbazol und Acridin stark retardiert, was auf die Bildung von Wasserstoffbrücken der sekundären Amine mit der stationären Flüssigkeit Carbowax 20 M schließen läßt.

Von dem apolaren Dimethylpolysiloxan OV 101 (Abbildung 39, Tabelle 35; beide Anhang 2) werden die Verbindungen der gleichen Molekülgröße bei gleicher Saulentemperatur erheblich schneller als auf der polaren Kapillarsäule eluiert, obwohl der Film des Polysiloxans mehr als achtmal so dick und die Säule über doppelt so lang als im vorhergehenden Fall war. Anthracen zeigt jetzt eine größere Retention relativ zu Phenanthren; die Auflösung der beiden Isomeren ist deutlich besser. Dagegen werden die N-Heterocyclen Benzo(h)chinolin und Acridin nicht mehr von Anthracen auf der OV 101-Kapillare getrennt. Schließlich kehrt sich die Elutionsreihenfolge von Carbazol und N-Äthylcarbazol im Vergleich zum Polyatnylenglykol als stationare Phase um; die beiden Verbindungen werden auf dem apolaren Dimethylpolysiloxan erwartungsgemaß nach ihrer Molekülgröße

eluiert.

Eine gute Auflösung sowohl von Phenanthren/Anthracen als auch eine gleichzeitige Trennung diverser Heterocyclen erkennen wir dagegen in Abbildung 30a (Anhang 2). Als stationäre Flüssigkeit benutzte ich das schwach polare Dexsil 400, ein Methyl-Phenylpolycarboransiloxan. Die relativen Nettoretentionszeiten befinden sich in Tabelle 36 (Anhang 2). Ich führe die gute Abtrennung der N-PAKs von ihren Stammverbindungen auf eine Lewis-Base/Lewis-Säure - Wechselwirkung der stickstoffhaltigen "solutes" mit der stationären Phase zurück. Abbildung 30b (Anhang 2) stellt ein Chromatogramm eines technisch anfallenden Anthracenöls dar, das unter den gleichen Bedingungen wie das der Testmischung in Abbildung 30a aufgenommen wurde. Die Problematik der Zusammenstellung "repräsentativer" Testgemische für die in der Praxis anfallenden Analysen wird offenbar.

Ein Vergleich der in der Hochdruckflüssig- und Glaskapillar-Gaschromatographie erzielten Trennungen von heterosubstituierten PAKs ist aus zwei Gründen schwierig, da in der Liquidchromatographie aufgrund der erheblich größeren Kombinationsmöglichkeit von mobiler und stationärer Phase selektive Gruppentrennungen wie z.B. zwischen den Aza-PAKs [305] und ihren Stammverbindungen im Vordergrund des Interesses stehen. Jedoch bestehen die hier vorgestellten Testgemische (Abbildungen 30 und 38, beide Anhang 2) aus einer deutlich größeren Anzahl von Komponenten, als in der Liquidchromatographie üblicher Weise in einem Durchlauf getrennt werden.

Die klinische Chemie stellt oft sehr hohe Anforderungen an die Analytik. In Abbildung 40, Anhang 2) ist die die gaschromatographische Bestimmung von solvolyseempfindlichen isomeren Psoralenen gezeigt, die sich in der dermatologischen Erprobung befinden (Ehrsson [306]). Trotz der geringen Filmdicke von 66 nm erkennt man kein "tailing" der stark polaren "solutes". Wie erwartet steigt außerdem die relative Nettoretentionszeit mit fallender Temperatur stark an (Tabelle 37, Anhang 2). Trägt man die $\ln \alpha$ -Werte gegen 1/T auf, so erhält man eine Gerade mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,9983 (Abbildung 41, Anhang 2). Mit einer Funktion höheren Gerades konnte die Temperaturabhängigkeit von $\ln \alpha$ nicht besser beschrieben werden. Unter Berücksichtigung von Gleichungen 22 - 26 (Kapitel 2.5.) folgt aus dem erhaltenen linearen Zusammenhang, daß die beiden Psoralene nur aufgrund ihrer unterschiedlichen Dampfdrucke getrennt werden. Dagegen tragen die Aktivitatskoeffizienten der beiden Isomeren in der polaren stationaren Phase nicht nennenswert zu ihrer Trennung bei.

5.2.2.2. $C_{17}H_{12}$- und $C_{18}H_{12}$-PAK-Isomere

Von diesen vierringigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen lassen sich selbst mit Glaskapillarsäulen hoher Bodenzahlen Benzo(b)- von Benzo(c)fluoren sowie Chrysen von Triphenylen auf den in der PAK-Analytik am häufigsten verwendeten stationären Polysiloxanen OV 101, SE 30 und SE 52 nicht trennen. Speziell der sicheren Bestimmung der stets nebeneinander vorliegenden $C_{18}H_{12}$-Isomeren kommt eine große Bedeutung zu, da sie einerseits in Tierversuchen im stark unterschiedlichen Maße Carcinome bilden (siehe Tracor und Jitco [18] und dort zitierte Literatur) und andererseits fast immer in höheren Konzentrationen als die noch schwerer flüchtigen Vertreter einschließlich der Leitsubstanz Benzo(a)pyren vorkommen.

Meine Bemühungen hatten zum Ziel, die Trennung der genannten Spezies zu optimieren. In unserem Testgemisch verzichtete ich auf das Isomer Tetracen, da es aufgrund seiner relativ hohen Reaktivität schnell abgebaut und deshalb nur sehr selten in der Spurenanalytik sicher erfaßt wird. Ich verwendete zwanzig verschiedene stationäre Flüssigkeiten in Glaskapillaren, die bis auf eine Ausnahme zwischen 50 000 und 100 000 theoretische Böden bei k´-Werten ≥ 5 aufwiesen. In diesem Rahmen gelang es mir auch erstmals, die von Zielinski Jr. et al.[76] synthetisierte, nematische stationäre Phase in Glaskapillaren aufzutragen. In Tabelle 38 (Anhang 2) sind die Trennergebnisse der kritischen Paare Benzo(b)-/Benzo(c)fluoren und Chrysen/Triphenylen zusammengefaßt. Die Trennung der anderen Isomeren bereitet mit Glaskapillaren im Gegensatz zu gepackten Saulen keine Schwierigkeiten. In apolaren bis schwach polaren stationären Flüssigkeiten ($C_{87}H_{176}$ bis OV 7) werden weder Benzo(b)- von -(c)fluoren noch Chrysen von Triphenylen getrennt. Lediglich die Dexsil-Phasen bilden in diesem Polaritätsbereich eine Ausnahme. Hierbei handelt es sich um Polycarboranpolysiloxane, bei denen die Carboranikosaeder metaförmig über kurze Siloxanketten verknüpft sind. Mit diesen Polymeren gelingen auch die beiden genannten kritischen Trennungen (Abbildung 42b, Anhang 2). Erhöht man den Phenylgehalt der Polysiloxane, so erhält man mit den Produkten OV 61, OV 17, OV 22 und OV 25 nur eine Auflösung aller Benzofluorene. Chrysen und Triphenylen bleiben ungetrennt. Erst mit den deutlich polareren, nicht silikonhaltigen stationaren Phasen, dem Polyphenyläther PPE 20, dem Polyathylenglykol Carbowax 20 M, dem Polysulfonphenyläther Poly S 179 sowie der nematischen stationären Phase BBBT gelingt auch die Auflösung dieser beiden $C_{18}H_{12}$-Isomeren. Leider wird im Falle des Carbowax 20 M und des BBBT die für isotherme Messungen gültige obere Temperaturgrenze erreicht. In den Abbildungen 42a-c (Anhang 2) erkennt man, daß die nematische stationäre Phase BBBT die höchste Selektivität - gefolgt von PPE 20 und

Dexsil 410 - aufweist.

5.2.2.3. 4 - 6 ringige polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Wegen der cancerogenen Eigenschaften vieler Vertreter dieses Molekulargewichtsbereichs ist ihre Bestimmung in internationalen[307] und nationalen[308] Verordnungen nach Methoden vorgeschrieben, die nicht mehr dem neueren Stand der Chromatographie entsprechen.

Obwohl man sich schon seit 15 Jahren mit der glaskapillar-gaschromatographischen Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen beschäftigt[19,20], gibt es bislang nur sehr wenige Untersuchungen über die Selektivität von stationären Flüssigkeiten bezüglich der Trennungen von PAKs. Liberti et al[20] erkannten frühzeitig in einer qualitativen Abschatzung die höhere Selektivität des Methyl-/Phenylpolysiloxans SE 52 gegenüber dem Dimethylpolysiloxan SE 30. Aus Tabelle 39 (Anhang 2) geht hervor, daß diese Abschätzung etwas zu pauschal ausfiel. Von den neun angegebenen Isomerenpaaren ist zwar in sieben Fällen SE 52 dem SE 30 überlegen, doch gelingen die Trennungen Benzo(a)pyren/Perylen und Indeno(1,2,3-c,d)pyren/Benzo(g,h,i)perylen mit dem reinen Dimethylpolysiloxan besser. Steigt die Phenylsubstitution der Si-Polymeren auf 10 % (OV 3) bzw. 20 % (OV 7) an, so registriert man nur eine Zunahme der relativen Nettoretentionszeiten der Isomeren untereinander im Bereich von Benzo(a)pyren bis Anthanthren. Erst bei einem Phenyl-Substitutionsgrad von 33 % (OV 61) erhöhen sich auch die relatven Nettoretentionszeiten der vierringigen PAKs Fluoranthen/Pyren und Benzo(a)anthracen/Chrysen. Damit halte ich die Produkte OV 3 und OV 7 für die Trennung der PAks im untersuchten Bereich als überflüssig. Abbildung 43 (Anhang 2) gibt das auf einer 30 m langen, mit OV 61 belegten Glaskapillare wieder. Man erkennt neben Benzo(a)pyren (113) sechs weitere $C_{20}H_{12}$-Isomere. Hiervon erscheint die Trennung der Benzofluoranthene (107, 108a und b) beachtenswert, während die Trennung des Benzo(a)pyrens von Benzo(e)pyren (112) und Perylen (116) mit jeder der in Tabelle 38 aufgeführten stationären Phasen gelingt, vorausgesetzt es werden Glaskapillaren mit mindestens 60 000 theoretischen Böden - gemessen bei höheren k´-Werten - verwendet.

Nach Grimmer et al.[29] lassen sich die Benzofluoranthene mit OV 17 belegten Kapillarsaulen trennen. Dieses Polymer hat im Vergleich zum OV 61 einen höheren Phenylgehalt (50 % gegenüber 33 %), erwies sich aber in mehreren Versuchen auf verschiedenartig hergestellten Glaskapillaren für einen Dauerbetrieb von 250 °C und darüber als ungeeignet. Da ich in Übereinstimmung mit den zuvor genannten Autoren bis zu 10 Gewichtsprozent des Polymeren bei 260 °C und 10^{-4} Torr abdestillieren konnte und das mittlere Molekulargewicht von OV 17 mit 4000 angegeben wird, bin ich der Meinung, daß der niedermolekulare Anteil dieses

Produktes zu hoch ist, um es oberhalb von 250 °C im Dauerbetrieb mit extrem hoch verstärkten Detektorsignalen verwenden zu können. In einigen Vorversuchen erhielt ich mit den noch höher phenylsubstituierten Polysiloxanen OV 22 und OV 25 im Vergleich zur OV 61-Säule eine noch bessere Auflösung der Benzofluoranthene. Die beiden zuerst genannten Produkte sind meines Wissens in der Glaskapillar-Gaschromatographie überhaupt nicht benutzt worden, da sie auf den nach gängigen Verfahren modifizierten Glasoberflächen nicht haften. Leider stellte sich ihre Belegung auf HCl-/H_2O-HF- behandelten Alkaliglas- sowie auf HF-geätzten Borsilikatglaskapillaren als äußerst problematisch und gelang bislang nur in Einzelfällen. Auf dem noch polareren SP 2340 (Methyl-/Cyanopropysiloxan) wurden die fünfringigen Polyaromaten trotz der sehr geringen Masse an stationärer Phase zu stark retardiert, so daß sich dieses Polymer nicht für die Elution von 5- und 6ringigen PAKs eignet.

Evans und Smith[158] benutzten relative Nettoretentionszeiten für die Charaktierisierung von Verbindungen schon zu einem sehr frühen Zeitpunkt. Die Autoren wählten n-Nonan als Bezugssubstanz. Angesichts der geringen Flüchtigkeit von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen schlugen Grimmer et al.[29] Perylen als Referenzsubstanz für die Untersuchung von 4 - 6ringigen aromatischen Kohlenwasserstoffen vor. Tabelle 40 (Anhang 2) gibt einen Ausschnitt ihrer auf gepackten Säulen und Stahlkapillarsäulen ermittelten Retentionsdaten wieder. Zum Vergleich sind meine Retentionsdaten ebenfalls aufgelistet. Als Testmischung benutzte ich Steinkohlenteer, dessen Hauptkomponenten ich zuvor bestimmt hatte (siehe Tabelle 70, Anhang 2). Die Abweichungen sind für Benzo(e)pyren und stärker retardierte Substanzen kleiner als 1 %. Differenzen von ca. 3 % treten bei dem relativ schnell eluierten Benzo(a)anthracen auf. Voneinander abweichende Totzeitbestimmungen können die Ursache für diesen Sachverhalt sein. In Anbetracht der verschiedenen Säulentypen, verwendeten Geräte und chromatographierten PAK-Gemische erscheint zunächst die Reproduzierbarkeit der Retentionsdaten gewährleistet zu sein. Schaut man sich jedoch die Komplexizität der zu analysierenden PAK-Gemische (z.B. Abbildung 43; Anhang 2) näher an, so wird deutlich, daß für eine sichere Bestimmung der einzelnen Species erheblich geringere Toleranzen bei der Angabe von relativen Nettoretentionszeiten erforderlich sind.

In Tabelle 41 (Anhang 2) sind die relativen Nettoretentionszeiten α von einigen 4-6ringigen isomeren aromatischen Kohlenwasserstoffen für die stationäre Flüssigkeit SE 52 bei verschiedenen Temperaturen aufgelistet. Weiterhin sind in den Tabellen 42a-c und in der Abbildung 44 (alle Anhang 2) die Zusammenhänge zwischen den $\ln \alpha$-Werten und den reziproken, absoluten Temperaturen dargestellt. Erwartungsgemäß nehmen die Beträge von $\ln \alpha$ für die meisten Trennungen mit fallender Temperatur zu. Eine deutliche Ausnahme bildet aber das Isomerenpaar In-

deno(1,2,3-c,d)pyren/Benzo(g,h,i)perylen. Ihre α-Werte nehmen im untersuchten Temperaturbereich entgegengesetzt dem allgemeinen Trend mit fallender Temperatur ab. Die negative Steigung der erhaltenen Geraden in Abbildung 44 (Anhang 2) deutet darauf hin, daß die Differenz der Verdampfungsenthalpie H_v zwischen den beiden Isomeren von entgegengesetztem Vorzeichen als bei den anderen Verbindungen ist. Wie zuvor bei Naphthalin und seinen Derivaten (Abbildung 37), deuten sich auch hier durch die Ordinatenabschnitte wiederum die unterschiedlichen Einflüße der Entropie für die Trennungen der einzelnen PAK-Isomeren an.

Da unter den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen die Bestimmung der einzelnen Komponenten der Benzpyrenfraktion von besonderem Interesse ist und ich entsprechend der Theorie (Gleichung 24) bereits mehrfach mit fallender Temperatur höhere relative Netoretentionszeiten zwischen Isomeren beobachtet hatte, stellte ich einige, ca. 45 m lange Glaskapillaren mit sehr dünnen Filmen zwischen 50 und 70 nm her. Als stationäre Flüssigkeit benutzte ich SE 54, das gegenüber SE 52 noch ein Prozent Vinylsubstitution aufweist. Dieser Unterschied ist jedoch für die gaschromatographischen Praxis belanglos und wirkt sich auch nicht in den Rohrschneider bzw. Renolds Konstanten aus. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 45a - d (Anhang 2) zusammengestellt. In Abbildung 45a wird der Bereich von Fluoranthen bis Anthanthren (Schmelzpunkt 261 °C) bei der extrem niedrigen Säulentemperatur von 200 °C überstrichen. Ferner erkennt man eine Antrennung der Benzofluoranthene (Peaks 107, 108a, 108b). Für sehr wichtig halte ich die Trennung eines noch nicht beobachteten Peaks (113b) innerhalb der Benzpyrenfraktion. Die Nettoretentionszeit der bislang unbekannten Species relativ zu Perylen beträgt bei 200 °C 0,977. Erhöht man die Säulentemperatur auf 220 °C, so fällt Peak 113b mit Benzo(a)pyren (113a) zusammen (Abbildung 45 b). Steigert man die Ofentemperatur weiter auf 230 °C, so wird Peak 113b zwischen Benzo(e)pyren (112) und Benzo(a)pyren eluiert; die Nettoretentionszeit von Peak 113b relativ zu Perylen beträgt jetzt 0,926. Bei 250 °C wird Peak 113b schließlich kurz vor Benzo(e)pyren mit einer Nettoretentionszeit relativ zu Perylen von 0,902 eluiert (Abbildung 45d, Anhang 2). Derartige Trennungen waren bisher nicht möglich gewesen.

Vor mehreren Jahren sind verschiedenartig substituierte Polycarboransiloxane als temperaturstabile stationäre Flüssigkeiten für die Gaschromatographie entwickelt worden. Lao et al. [70] verglichen die drei kommerziell erhältlichen Dexsil-Typen bezüglich der Trennung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit gepackten Säulen in temperaturprogrammierter Arbeitsweise. Dagegen eignen sich die unter isothermen Bedingungen gemessenen relativen Nettoretentionszeiten α von zwei interessierenden "solutes" als Maß für die Selektivität von stationaren Flüssigkeiten viel besser, die nach Gleichung 25 das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten der zwei zu trennenden Spezies zwischen

mobiler und stationärer Phase beinhalten. Deshalb untersuchte ich die relativen Nettoretentionszeiten α von mehreren 4-6ringigen PAK-Isomeren auf Dexsil 300, Dexsil 400 und Dexsil 410 jeweils bei einer Säulentemperatur von 250 °C (Abbildung 46, Anhang 2). Die gemessenen α-Werte sind in Tabelle 43 (Anhang 2) zusammengefaßt. Sieben der untersuchten neun Isomerenpaare zeigen auf dem phenylsubstituierten Dexsil 400 die höchsten α-Werte, während sich Dexsil 410 nur in zwei Fällen als selektiver erwies. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Lao und Mitarbeitern [70] stellte sich Dexsil 300 für die PAK-Trennungen als weniger selektiv heraus. Die Unterschiede in der Selektivität von Dexsil 400 und Dexsil 410 bezüglich des untersuchten PAK-Bereichs sind jedoch hochsignifikant (Irrtumswahrscheinlichkeit $\leq$ 0,001 %). Damit widersprechen meine statistisch abgesicherten Messwerte der Meinung der kanadischen Autoren, die kaum Selektivitätsunterschiede zwischen Dexsil 400 und Dexsil 410 für PAK-Trennungen festgestellt hatten. In einem Vergleich der bei gleicher Temperatur auf Dexsil 400 erhaltenen mit den auf den Polysiloxanen gemessenen α-Werten erkennt man, daß die PAk-Selektivität von Dexsil 400 zwischen der von SE 52 und OV 61 liegt. Dennoch halte ich die Dexsil 400-Phase für die PAK-Analtik nicht für überflüssig, da sie sich als sehr temperaturstabil erwies und zusätzlich eine hohe Selektivität für die Trennung der N-PAks von ihren Stammverbindungen zeigte (siehe Abbildung 30b und Tabelle 36, beide Anhang 2).

Bislang sind vor allem Polysiloxane als stationäre Flüssigkeiten für die Glaskapillar-Gaschromatographie von 4-6ringigen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt worden. Nicht silikonhaltige Produkte wurden dagegen meistens nur für relativ flüchtige Aromaten bis einschließlich Pyren (Sdp. 393 °C/760 Torr) benutzt. Eine seltene Ausnahme bilden die frühen Versuche von Basili et al.[21], die bereits 1964 verschiedene Ter- und Quaterphenyle auf Glaskpillaren mit Apiezon L (hochmolekulare Kohlenwasserstoffe) als stationäre Phase chromatographierten. Zwei Jahre später untersuchten Cantuti und Mitarbeiter [38] bereits diverse Stickstoffheterocyclen auf Glaskapillaren mit der gleichen stationären Phase. Dennoch hat sich dieses Produkt in der Glaskapillar-Gaschromatographie von schwerflüchtigen Verbindungen aufgrund seiner relativ schlechten Haftfahigkeit auf den unterschiedlichsten Glasoberflächen und/oder seiner begrenzten thermischen Stabilität oberhalb von 250 °C nicht durchgesetzt. Dies kann ich aus meinen Versuchen bestätigen. Da sich Apiezon L außerdem als nicht sehr selektiv für die Trennung der $C_{17}H_{12}$- und $C_{18}H_{12}$-Isomere herausstellte (Tabelle 38, Anhang 2), untersuchte ich das von Kovats et al. [80] synthetisierte $C_{87}H_{176}$-Alkan auf seine Tauglichkeit für die Trennung der 4-6ringigen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Leider zeigten auch mit diesem Paraffin belegte Glaskapillaren oberhalb von 250 °C in wiederholten Versuchen und unter Verzicht einer thermisch empfindlichen Desaktivierungsschicht ein für den

Dauerbetrieb zu großes "bleeding". Ein Vergleich der auf dem $C_{87}H_{176}$-Kohlenwasserstoff (Tabelle 44, Anhang 2) sowie auf den Dimethylpolysiloxanen OV 101 und SE 30 erhaltenen relativen Nettoretentionszeiten α (Tabelle 39, Anhang 2) demonstriert die zum Teil höhere Selktivität des hochmolekularen Alkans gegenüber den beiden Polymeren. Eine gewisse Bestätigung für dieses Verhalten findet man auch in der Arbeit von Lysyuk und Korol [89]. Die sowjetischen Autoren hatten eine höhere Selektivität von Polyisobuten gegenüber dem Dimethylpolysiloxan E 301 bezüglich der Trennung von einigen PAK-Isomeren festgestellt. Die Differenzen sind jedoch sehr gering, so daß in der Praxis die temperaturstabileren und viel leichter zu belegenden Dimethyl- und Methyl-/Phenylpolysiloxanphasen vorzuziehen sind.

Aufgrund der geringen Flüchtigkeit von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen erfolgt ihre gaschromatographische Bestimmung in der weit überwiegenden Mehrheit bislang nur auf unpolaren bis schwach polaren stationären Flüssigkeiten. Damit wird vielfach gegen die Grundregel verstoßen, die chromatographische Identifizierung von vermuteten Verbindungen auf mindestens zwei, sich in ihrer Polarität deutlich unterscheidenden chromatographischen Säulen abzusichern. Meine Bemühungen hatten deshalb zum Ziel, zunächst das Retentionsverhalten von verschiedenen polaren, nicht silikonhaltigen stationären Phasen für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe zu untersuchen. Hierzu wahlte ich die Polyäthylenglykole Carbowax 20 M und Superox-4, den Polyphenylather PPE 20, den Polysulfonphenyläther Poly S 179 sowie die von Zielinski et al. [76] entwickelte nematische stationäre Phase N,N´-bis(butoxybenzyliden)-α,α´-bip-toluidin aus. Die flüssigen Kristalle wurden uns freundlicherweise von Herrn Dr. W.L. Zielinski Jr., Washington D.C. zur Verfügung gestellt. Von diesen fünf Produkten erwiesen sich für den Dauerbetrieb lediglich PPE 20 und Poly S 179 als genügend temperaturstabil, um auch im Routinebetrieb 6ringige PAKs oberhalb von 250 °C eluieren zu können. Im Fall des Polyphenyläthers PPE 20 darf die Filmdicke 140 nm nicht überschreiten. Sonst konnten die sechs- und höherringigen aromatischen Kohlenwasserstoffe wegen ihrer starken Retardation auf dem Polyphenyläther selbst bei einer maximalen Endtemperatur von 340 °C im Temperaturprogramm auf einer 30m langen Kapillarsäule nicht mehr eluiert werden. Leider mußte ich im Falle der nematischen Phase die Erfahrungen von Hlozek und Gutwillinger [273] bestätigen. Die österrreichischen Autoren hatten oberhalb von 250°C ein sehr hohes "bleeding" des BBBT festgestellt. Damit dürften diese flüssigen Kristalle maximal für die routinemäßige Analyse von vierringigen PAKs geeignet sein. Auf der anderen Seite erkennt man in Tabelle 44 (Anhang 2), daß die nematische Phase N,N´-Bis(Butoxybenzyliden)-α,α´-bi-p-toluidin für die untersuchten PAK-Isomeren die hochsten α-Werte und damit die größte Selektivitat von allen herangezogenen stationären Flüssigkeiten aufweist. Die flüssigen Kristalle

bewirken gegenüber den anderen stationären Phasen ein stark verändertes Retentionsverhalten der Polycyclen (vergleiche Abbildung 42a mit Abbildungen 42b,c und 43, Anhang 2). So wird auf BBBT Benzo(c)fluoren (69) vor Benzo(b)fluoren, (68), Triphenylen (89) vor Benzo(a)anthracen (86) und Chrysen (88) sowie Perylen (116) vor Benzo()pyren (113a) eluiert.

In praktisch anfallenden Mischungen, wie z.B. dem in Kapitel 5.4. analysierten Steinkohlenteer, treten aber neben den in Testgemischen berücksichtigten Vergleichssubstanzen außerdem zahlreiche andere Verbindungen auf. Damit sind für eine Trennung möglichst vieler Komponenten nicht nur hochselektive stationäre Flüssigkeiten, sondern zusätzlich hohe Bodenzahlen erforderlich. Sonst ist es durchaus möglich, daß man zwar mit einer selektiven stationären Flüssigkeit bestimmte Verbindungen in Testgemischen trennen kann, daß aber in realen Mischungen mit diesen noch andere Verbindungen überlappen. Ein Beispiel dafür publizierten Zielinski et al. [309] an einer Trennung eines Tabakrauchkondensats.

Aufgrund der thermischen Instabilitat des BBBT können die damit belegten Glaskapillaren zur Erhöhung der Trenneffiziens nur im relativ bescheidenen Umfang verlangert werden. So gelang es mir nur mit Mühe, von je einer 13m und 9m langen Kapillarsäule, die mit relativ dünnen Filmen von 80 nm bzw. 160 nm an BBBT statisch belegt worden waren, Anthanthren zu eluieren (Abbildung 19, Kapitel 5.1.). Trotz der statischen Belegung hatte die Säule nur 18 000 theoretische Böden bei einem Kapazitätsverhältnis $\geq$ 20. Dieser Sachverhalt läßt sich auf die sehr spezielle Wechselwirkung der Polyaromaten mit den flüssigen Kristallen und der damit verbundenen langsam Diffusion der "solutes" in der stationären Phase zurückführen (vergleiche Kapitel 5.1.). Dagegen konnte ich von den erheblich temperaturstabileren Polysiloxanen (Abbildungen 7, 18 b,c; Anhang 2) und von den polaren stationären Flüssigkeiten PPE 20 und Poly S 179 (Abbildung 47, Anhang 2) auch Coronen problemlos eluieren.

Aufschlußreich ist es, die Anzahl der Peaks in einer realen Mischung zu zählen, die ich einerseits auf der hochselektiven BBBT-Glaskapillare mit relativ geringem Trennvermögen und andererseits auf den mit weniger selektiven Trennphasen belegten Glaskapillaren hoher Trenneffizienz erhalten konnte. Letztere wiesen aber dafür erheblich höhere Bodenzahlen auf. Als reale Mischung wählte ich Steinkohlenteer und zählte jeweils die Anzahl der im Bereich von Pyren bis Indeno(1,2,3-c,d)pyren erhaltenen Peaks. So erhielt ich mit einer 45m langen SE 54 Glaskapillare 90 Peaks, mit einer 30m langen PPE 20 Kapillare 80 Peaks und mit einer 90m langen Poly S 179 Kapillare mehr als 130 Peaks. Dagegen trennte ich mit der BBBT-Kapillare im selben Bereich nur 60 Peaks.

Wegen ihres ausgesprochen polaren Charakters und ihrer ausgezeichneten Temperaturstabilität studierte ich das Trennverhalten von Poly S 179 bezüglich der Polyaromaten mit einer 30m langen Kapillare eingehend, die ca. 60 000 theoretische Böden bei einem k´-Wert $\geq$ 20 aufwies. Abbildung 47 (Anhang 2) stellt ein temperaturprogrammiertes Chromatogramm eines Luftstaubextraktes dar, dessen Probennahme und Aufarbeitung freundlicherweise von Herrn Dr. Funcke, Institut für Aerobiologie, Münster, vorgenommen worden war. Selbst bei einer Endtemperatur von 350 °C hält sich das Säulenbluten noch in akzeptablen Grenzen. Im gezeigten Chromatogramm fällt die komplexe Zusammensetzung im Bereich der $C_{18}H_{12}$-Isomeren von Benzo(c)phenanthren (80 bis Chrysen (88) auf. Im Gegensatz zu den früher gezeigten Steinkohlenteerchromatogrammen ist in der Luftstaubprobe Benzo(e)pyren (112) in höheren Konzentrationen als Benzo(a)pyren (113) vorhanden. Außerdem erscheinen drei, nur gerade angetrennte Peaks anstelle von Perylen. Die Schulter an der Vorderflanke des Peaks von Indeno(1,2,3-c,d)pyren deutet noch mindestens auf eine weitere Komponente hin.

Außerdem untersuchte ich die Auflösung von isomeren PAKs auf der Poly-S-179 - Säule unter isothermen Arbeitsbedingungen. In Tabelle 45 (Anhang 2) sind die relativen Nettoretentionszeiten sowie die daraus berechneten Differenzen der Freien Verdampfungsenthalpien $\Delta\Delta G$ von einigen 4-6ringigen PAKs auf der stationären Phase Poly S 179 für den Temperaturbereich von 250 bis 300 °C aufgelistet. Abbildung 48 (Anhang 2) zeigt eine bei 250 °C erhaltene Trennung. Entgegen der allgemeinen Erfahrung gelang es hier mit einer Glaskapillare bis in den k´-Bereich weit oberhalb von 20 vorzustoßen. Im Gegensatz zu den erheblich schwächer polaren Polysiloxanen gelingt sogar die Trennung Chrysen/Triphenylen (88,89). Auch wird Perylen (116) gegenüber Benzo(a)pyren erheblich stärker retardiert. Dafür ist die Auflösung der beiden Benzpyrene (112, 113a) nicht ganz so gut wie auf den erheblich schwächer polaren Polysiloxanen (vergleiche Tabellen 39 und 45, beide Anhang 2).

Abbildung 49 mit der dazugehörigen Tabelle 46a-c (alle Anhang 2) gibt den thermodynamisch begründeten Zusammenhang (Gleichung 24) zwischen dem natürlichen Logarithmus der relativen Nettoretentionszeiten von isomeren PAKs auf der stationären Phase Poly S 179 und der reziproken Temperatur wieder. In der Mehrzahl der untersuchten Fälle nimmt $\ln \alpha$ linear mit 1/T zu. Für Benzo(e)pyren/Benzo(a)pyren hängt $\ln \alpha$ jedoch mit einer Wahrscheinlichkeit P 96% mit einer Gleichung zweiten und nicht ersten Grades von der reziproken Temperatur ab. Ähnliches deutet sich für die Trennung Chrysen/Triphenylen an.

Wie bereits erwähnt, löst sich der Polysulfonphenyläther Poly S 179 selbst bei 250 °C nur sehr schlecht in n-Heptadekan. Umgekehrt konnten hochmolekulare n-Alkane, die ähnlich stark wie die häufig zu bestimmenden vier- bis sechsringigen Polyaromaten retardiert werden, wegen ihrer schlechten Löslichkeit in dem stark polaren Polysulfonphenyläther nur in extrem geringen Substanzmengen als symmetrische Peaks eluiert werden. Damit ist aber eine Indexbestimmung der PAKs zwischen n-Alkanen mit dieser stationären Flüssigkeit praktisch unmöglich, da die Homologen in realen Mischungen nicht mehr sicher neben den in höheren Konzentrationen vorkommenden Komponenten erkannt werden können. Um jedoch die Polycyclen überhaupt anhand ihrer Retentionsdaten auf dieser stark polaren stationären Phase charakterisieren zu können, bestimmte ich die Nettoretentionszeiten der identifizierten Steinkohlenteerinhaltsstoffe relativ zu Perylen bei verschiedenen Elutionstemperaturen (Tabelle 47, Anhang 2).

Vergleicht man die Trennungen von Steinkohlenteer, die hochdruckflüssigchromatographisch mit feinkörnigen Adsorbentien oder mit chemisch gebundenen stationären Phasen erzielt worden sind, mit meinen Ergebnissen, so muß man zu folgender Beurteilung kommen: die Glaskapillar-Gaschromatographie ist den in der Liquidchromatographie üblicherweise verwendeten, mit 5 µ-Teilchen gepackten Säulen von 0,25 m Länge bis in den Coronenbereich überlegen. Für den noch höhermolekularen Bereich verschiebt sich das Bild eindeutig zu Gunsten der Liquidchromatographie, da in der Gaschromatographie die Längen der Kapillarsäulen und damit die Bodenzahlen drastisch verkürzt werden müssen, um die extrem schwerflüchtigen Verbindungen überhaupt noch eluieren zu können. Selbst dann lassen sich gaschromatographisch kondensierte Aromaten nur bis zum Benzo(a)coronen (MG 350)erfassen (Abbildung 16, Anhang 2). Dagegen steht bei gleicher Bodenzahl in der HPLC im begrenzten Umfang eine größere Auswahlmöglichkeit der Phasensysteme und damit höhere Selektivität selbst für noch schwerer flüchtige Komponenten zur Verfügung. Eine Limitierung stellt die mit wachsendem Molekulargewicht der Polycyclen immer schlechter werdende Löslichkeit dar. So lassen sich nach Versuchen von Zander und Thoms [311] polycyclische, kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe liquidchromatographisch unter Verwendung von UV-Detektion nur bis zu einem Molekulargewicht von ca. 600 Dalton erfassen. Darüber hinaus ist die Löslichkeit der zur Verfügung stehenden Reinsubstanzen in HPLC-geeigneten Eluentien zu gering.

Nach neueren Ergebnissen von Scott und Kucera [312,313] sowie von Hirata und Novotny [314] lassen sich mit langeren liquidchromatographische Säulen Bodenzahlen bis weit über 100 000 erreichen, wenn das Verhältnis des Säulendurchmessers r zum Partikeldurchmesser d_p des Packungsmaterials erheblich herabgesetzt wird. Bekanntlich hängt nach Kozeny-Carman [315,316] die Permeabilität einer gepackten chromatographishen Säule von d_p^2 ab. Schwierigkeiten bereiten zur

Zeit allerdings noch der totvolumenfreie Anschluß des Probenaufgabesystems und des Detektors bei derartig mikrogepackten LC-Säulen. Da aber mit dem noch in der Entwicklung befindlichen Säulentyp sehr hohe Bodenzahlen und im Rahmen der Löslichkeit der zu untersuchenden Stoffgemische in den üblichen Eluentien auch selektivere Phasensysteme als in der Gaschromatographie erreicht werden können, scheint für diesen Säulentyp eine große Zukunft in der Analyse von komplexen, hochmolekularen Mischungen zu liegen. Ein wichtiges Anwendungsgebiet dürfte z.B. die Untersuchung von in Lösung gebrachten Kohlenanteilen sein. Jedoch muß aufgrund der im Vergleich zur Gaschromatographie sehr langsamen Diffusion von "solutes" in flüssigen mobilen Phasen mit erheblich längeren Retentionszeiten als in der Kapillargaschromatographie gerechnet werden. So betrug die Retentionszeit von Coronen in einer derartig mikrogepackten LC-Säule nach Hirata und Novotny [314] über 15 Stunden. In Abbildung 7a (Anhang 2) konnte ich diesen Aromaten hingegen gaschromatographisch von einer 45m langen Kapillare nach knapp zwei Stunden eluieren.

5.3. Untersuchungen von Retentionsindexsystemen für die hochauflösende Gaschromatographie

5.3.1. Einige allgemeine Betrachtungen

Zur gaschromatographischen Identifizierung bzw. Charakterisierung von Komponenten in Mehrstoffgemischen sind verschiedene Indexsysteme vorgeschlagen worden (vergleiche Kapitel 2.6.), wobei die zur Interpolationbenutzten Messpunkte (Peakmaxima der Homologen) in möglichst kleinen und gleichen Abständen liegen sollten. Nur so ergibt sich ein messtechnischer Vorteil für die präzise Bestimmung von Indices gegenüber den Angaben von relativen Nettoretentionszeiten. Bei der Bestimmung der zuletzt genannten Retentionsdaten wird entweder in einem relativ großen Intervall zwischen der Totzeit und der Nettoretentionszeit der Standardverbindung interpoliert oder aber über größere Bereiche über die Standardverbindung hinaus extrapoliert (siehe Abbildungen 38, 39 und 48 mit den dazugehörigen Tabellen 34, 35, 47; alle Anhang 2). Bei den linearen Indices nach van den Dool und Kratz [172] entfällt die Totzeitbestimmung einschließlich der damit verbundenen Unsicherheiten. Im Fall der isothermen Indexbestimmung nach Kovats [32] ist die Bestimmung von t_m nicht so kritisch wie bei der Ermittlung von relativen Nettoretentionszeiten, da t_m nur in "logarithmisch gedämpfter Form" berücksichtigt wird (Gleichung 30).

Im folgenden wurden einige Indexsysteme untersucht. Im Mittelpunkt des Interesses stand die Frage, ob und wie weit sich bei isothermer Arbeitsweise die Logarithmen der Nettoretentionszeiten sowie bei temperaturprogrammierter Arbeitsweise die Retentionszeiten direkt proportional zu den C-Zahlen von Homologen verhalten.

5.3.1.1. Kovats-Indexbestimmungen schwerflüchtiger Verbindungen

In der täglichen Praxis der Messung von Kovats-Indices zur qualitativen Bestimmung von "solutes" werden zwei Annahmen gemacht: erstens setzt man fast immer voraus, daß Methan als Totzeitmarkierer nicht gegenüber dem Trägergas retardiert wird; zweitens geht man davon aus, daß die Logarithmen der Nettoretentionszeiten $\log t_s$ exakt linear von der C-Zahl der als Kalibrierungssubstanzen verwendeten Homologen abhängen. Zur Überprüfung dieser Prämisse eluierte ich ein Alkan-Gemisch von n-Oktan bis n-Tetradekan (siehe Tabelle 43 a, Anhang 2) und bestimmte die Totzeiten sowohl durch Zugabe von Methan als auch rechnerisch nach Peterson und Hirsch [290] bzw. Haferkamp [291]. Zur arithmetischen Bestimmung setzte ich jeweils suksessiv stärker retardierte n-Alkane ein. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ballschmitter et al. [163,164] fallen die

t_m-Werte um so geringer aus, je stärker die zur t_m-Berechnung berücksichtigten Homologen retardiert werden. Die Ermittlung der Indices der n-Paraffine erfolgte durch Interpolation zwischen dem nächst niedrigeren und dem nächst höheren Homologen. Man sollte für die so gewonnenen Werte exakt ganzzahlige Vielfache von 100 erwarten. Jedoch tritt dieser Fall nach Peterson und Hirsch [290] definitionsgemäß jeweils nur für das mittlere der drei zur Totzeitberechnung herangezogenen n-Alkane ein. Sonst wurden ausschließlich von exakt ganzzahligen Vielfachen von 100 abweichende Zahlenwerte erhalten. Bei der logarithmischen Interpolation der Retentionszeit eines n-Alkans zwischen seinen unmittelbaren Nachbarn betrugen die Abweichungen bei der Totzeitbestimmung mit Methan in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Schomburg und Dielmann [162] maximal 0,3 Indexeinheiten. Differenzen der gleichen Größe ergaben sich, wenn zur Berechnung der Totzeit nur relativ schwach retardierte Homologe herangezogen wurden. Benutzte ich aber höhere Homologe mit langen Retentionszeiten (z.B. $n\text{-}C_{12}/n\text{-}C_{13}/n\text{-}C_{14}$, unterste waagerechte Zeile in Tabelle 48a) zur Totzeitberechnung, so erhielt ich speziell für die niedrigeren Homologen mit k´-Werten ≤ 1 drastische Abweichungen von mehreren Indexeinheiten von den Sollwerten. Dieser Sachverhalt deutet auf eine nichtlineare Abhängigkeit von $\log t_s$ von der C-Zahl besonders im niedermolekularen Bereich hin (vergleiche Rohrschneider [172]). Verstärkt werden diese Hinweise - ausgehend von den jeweiligen arithmetischen Totzeitbestimmungen - durch Extrapolation des Kovats-Index von Methan. Je nach dem welche Homologen ich zur Totzeitberechnung heranzog, erhielt ich Indexwerte zwischen 100,96 und 517 (Tabelle 48, Anhang 2). Deshalb ergibt sich für die Praxis die Schlußfolgerung bei der Bestimmung von Kovats-Indices Extrapolationen hin zu schwächer retardierten Substanzen am besten zu unterlassen oder nur über eine C-Zahl durchzuführen und für die rechnerische Totzeitbestimmung nur schwach retardierte n-Alkane heranzuziehen.

In Abbildung 50 (Anhang 2) sind die Logarithmen der Nettoretentionszeiten t_s von n-Heptan bis n-Tetradekan für verschieden bestimmte Totzeiten t_m gegen Ihre C-Zahlen aufgetragen. Im Fall der t_m-Bestimmung durch Methan (x) kann man für diese Verbindung natürlich keine Retentionsdaten angeben, da sie bei diesem Verfahren als nicht retardiert betrachtet wird. Berechnet man t_m anhand der Gesamtretentionszeiten von n-Heptan/n-Oktan/ n-Nonan (⊡),so erhält man für Methan einen sehr kleinen $\log t_s$-Wert und damit einen Indexwert von 100,96 (Tabelle 48a, Anhang 2). Sonst ähneln sich die beiden $\log t_s$/C-Zahl Kurven stark. Sie zeigen zu höheren C-Zahlen einen sehr schwach gekrümmten Verlauf. In Regressionsanalysen (Tabelle 48b; Anhang 2) konnte ich die Abhängigkeit von $\log t_s$ von der C-Zahl der Homologen im untersuchten Bereich mit Gleichungen zweiten Grades signifikant besser als mit Gleichungen ersten Grades beschreiben. Wenn man dagegen die Totzeit nach Peterson und Hirsch mit den n-Alkanen C-12/

C-13/ C-14 berechnet, so nimmt die Krümmung der Kurve im unteren Bereich sehr stark zu (Abbildung 50, Anhang 2), woraus der unakzeptable Indexwert von 517 Einheiten für Methan resultiert. Der gleiche Trend ist in einer kürzlich von Ettre [316] publizierten Arbeit zu erkennen.

Weil ich mich in der vorliegenden Arbeit vor allem mit schwerflüchtigen Verbindungen befaßte, wiederholte ich sinngemäß das vorhergehende Experiment für den n-Alkanbereich von $C_{18}H_{38}$ bis $C_{34}H_{70}$ (Tabellen 49a und b, Anhang 2). Da man bei einer Säulentemperatur von 250 °C Methan nicht mehr von gängigen Lösungsmitteln trennen kann, benutzte ich den Peakanfang von Toluol für die experimentelle Totzeitmarkierung. Außerdem berechnete ich wie zuvor die Totzeiten nach Peterson und Hirsch [290] anhand der Gesamtretentionszeiten der aufeinanderfolgenden n-Alkane. Erwartungsgemäß erkennt man in Tabelle 49a (Anhang 2) ein Absinken der t_m-Werte von 165 auf 96 Sekunden, wenn stärker retardierte n-Alkane für die Berechnung nach Peterson und Hirsch herangezogen werden. Bei der Totzeitmarkierung durch den Peakanfang von Toluol stellt man eine maximale Differenz von 0,86 Indexeinheiten zwischen den berechneten und per Definition festgelegten Indices fest, solange nur zwischen zwei C-Zahlen interpoliert wird. Bei gleichem Interpolationsintervall verringern sich die Diskrepanzen bis auf 0,35 Indexeinheiten, wenn man nur "solutes" mit k´-Werten ≥ 1 betrachtet. Bei einer Vergrößerung der Interpolationsintervalle von zwei auf vier C-Zahlen steigen die Differenzen zwischen den berechneten und per Definition festgelegten Werten auf 0,95 Indexeinheiten an. Da nach Peterson und Hirsch [290] innerhalb des Bereiches der zur Totzeitbestimmung herangezogenen n-Alkane eine lineare log t_s-/C-Zahl-Abhängigkeit definiert wird, stimmen natürlich in Tabelle 49a innerhalb dieser Bereiche die berechneten mit den per Definition festgelegten Indexwerten sehr gut überein (vergleiche Ballschmiter et al. [163,164]). Erhöht man im Bereich der höheren n-Alkane die Interpolationsintervalle von zwei auf vier C-Zahlen, so wachsen die Abweichungen zwischen den Soll- und durch Interpolation gewonnenen Ist-Werten auf etwas über eine Indexeinheit an. Setzt man in die Totzeitberechnung nach Peterson und Hirsch wie im vorhergehenden Beispiel stärker retardierte n-Alkane ein, so steigen wiederum für die schwach zurückgehaltenen Aliphaten mit k´-Werten ≤ 1 die Differenzen zwischen den per Definition festgelegten und den durch Interpolation gewonnenen Indexwerten bis zu 6,7 Indexeinheiten an. Aufgrund dieser systematischen Untersuchungen bestimmte ich die Indices von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Kapitel 5.3.2.) nur für Verbindungen mit k´-Werten ≥ 1 und setzte für die Totzeitberechnung nur schwach retardierte n-Alkane ein.

In Tabelle 49b (Anhang 2) sind die Logarithmen der Nettoretentionszeiten t_s in Abhängigkeit von der C-Zahl z der n-Alkane unter Zugrundelegung der Totzeitmarkierung durch den Peakanfang von Toluol als Methanersatz sowie nach Peterson und Hirsch [290] mit den n-Alkanen C-18/C-19/C-20 sowie C-30/C-32/C-34 aufgelistet. Der mathematische Zusammenhang konnte in den beiden ersten Fällen am besten mit Gleichungen dritten Grades beschrieben werden. Dieser Befund steht mit den Ergebnissen von Ballschmitter et al.[163,164] in Einklang. Bei der arithmetischen Totzeitbestimmung unter Verwendung der Gesamtretentionszeiten der drei am stärksten retardierten n-Alkane wird der Verlauf der Messpunkte am besten mit einer Funktion vierter Ordnung beschrieben. Man erhält jedoch einen Ordinatenabschnitt von 5,4. Für die C-Zahl z = 0 dürfte jedoch kein Ordinatenabschnitt existieren.

In einem weiteren Versuch steigerte ich die Elutionstemperatur auf 320 °C. In Doppelbestimmungen wollte ich herausfinden, mit welcher Richtigkeit Kovats-Indices von noch schwerer flüchtigen "solutes" bestimmt werden konnen. Dazu betrachtete ich den Bereich der geradzahligen n-Alkane von Oktacosan bis Tetratetracontan (Abbildungen 51a und b, Tabellen 50a und b; alle Anhang 2). Die Bestimmung der Totzeiten sowie Berechnung der Indices durch Interpolation zwischen dem nächst höheren und nächst niedrigeren Homologen nahm ich in gewohnter Weise vor. In Tabelle 50a erkennt man, daß sich die Festlegung von t_m durch den Peakanfang des Lösungsmittels Toluol für die Indexbestimmung auch von stärker retardierten "solutes" als noch problematischer als im vorangegangenen Versuch erweist. Bei der Totzeitbestimmung nach Peterson und Hirsch [290] erkennt man den für niedrigere C-Zahlen beobachteten Sachverhalt wieder. Man erhalt ausreichende Übereinstimmungen zwischen den per Definition festgelegten mit den zwischen vier C-Zahlen interpolierten Index-Werten, wenn die Totzeit t_m aus den Gesamtretentionszeiten der drei am schwächsten retardierten n-Alkane berechnet wird. Die Abweichungen betragen dann maximal 1,31 Indexeinheiten im untersuchten C-Zahl-Bereich. Setzen wir zur Berechnung der Totzeit erneut die Gesamtretentionszeiten der drei am starksten retardierten homologen ein, so stellen wir für Verbindungen mit k´-Werten ≤ 1 Differenzen zwischen Soll- und Ist-Werten von mehr als 11 Indexeinheiten fest. Diese Tatsache weist wiederum auf einen nichtlinearen Verlauf der log t_s-C-Zahl Kurve selbst in diesem hochmolekularen Bereich bis n-$C_{44}H_{90}$ hin und ist in Abbildung 51b graphisch dargestellt. In Tabelle 50b ist dieser Zusammenhang mit Gleichungen zweiten und dritten Grades beschrieben. Bislang waren die Abweichung von der Linearitat nur bis n-Docosan (Ballschmitter et al.[163,164]) verfolgt worden.

In Anbetracht dieser Ergebnisse erscheint es mir wichtig, für die praktische Anwendung der Kovats-Indices folgende Vorsichtmaßnahmen zu beachten:

1) Indexbestimmungen sollten nur für "solutes" durchgeführt werden, die ein Kapazitätsverhältnis $k' \geq 1$ aufweisen.
2) Bei FID-Detektion ist die Totzeitbestimmung nach Möglichkeit mit Methan durchzuführen, solange keine extrem leichtflüchtigen Stoffe bestimmt werden sollen.
3) Läßt sich bei der Elution von schwer flüchtigen Stoffen wegen der hohen Säulentemperaturen Methan nicht mehr vom Lösungsmittel trennen, oder ist man auf eine spezifische Detektion angewiesen, so daß Methan nicht detektiert wird, sollten bei der arithmetischen Totzeitbestimmung nach Peterson und Hirsch[290] nur Homologe mit k'-Werten ≤ 2 zur Berechnung herangezogen werden. Eine Totzeitmarkierung durch ein schwerflüchtiges Lösungsmittel empfiehlt sich nicht.
4) Die Interpolationsintervalle sollen so eng wie möglich sein und einen Bereich von drei C-Zahlen nicht überschreiten.
5) Extrapolationen sollten - wenn überhaupt - nur über eine C-Zahl durchgeführt werden. Dies gilt ganz besonders für die Extrapolation hin zu niedrigeren C-Zahlen der Homolgen.

Wegen der signifikanten - wenn auch sehr schwachen - Krümmung der $\log t_s$ / C-Zahl-Kurve sind Korrelationen zwischen der Struktur von Verbindungen auf der Basis des additiven Verhaltens von Index-Inkrementen für bestimmte Moleküleigenschaften immer mit einem sehr geringen, systematischen Fehler behaftet. So wies Schomburg[267,270] bereits frühzeitig auf den näherungsweisen Charakter seiner Arbeiten über "gaschromatographische Retentionsdaten und Struktur chemischer Verbindungen" hin.

5.3.1.2. Lineare Indices

Die Berechnung von linearen Indices (Gleichung 31) beruht auf der Beobachtung, daß homologe Verbindungen im linearen Temperaturprogramm in (ungefähr) äquidistanten Zeitabständen eluiert werden (z.B. Abbildungen 34, 35a, 52a und 56a, alle Anhang 2). Lineare Indices dürfen jedoch nicht erstellt werden, wenn vor Beginn des linearen Temperaturprogramms ein isothermer Vorlauf erfolgte, da sich sonst das anfangliche logarithmische Elutionsverhalten bis in das anschließende Temperaturprogramm hinein störend bemerkbar macht. In meinen Untersuchungen erwiesen sich aber isotherme Vorlaufe in vielen praktischen Beispielen als besonders nützlich, um leicht flüchtige Species auch noch untereinander neben schwerer flüchtigen Verbindungen zu trennen.

Anhand meiner Experimente wollte ich überprüfen, ob homologe Verbindungen in linearen Temperaturprogrammen in exakt gleichen Abstanden eluiert werden oder nicht. Als Homologe wählte ich n-Alkane, die in der Lipid-Analytik [317, 318] zur Standardisierung von Retentionsdaten eingeführten Fettsäuremethylester, sowie die von Habgood und Harris[174] vorgeschlagenen Poly-p-Phenyle. Schließlich überprüfte ich das Elutionsverhalten der von Lee et al.[105] favorisierten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe Naphthalin, Phenanthren, Chrysen und Picen. Diese Homologen sind vor kurzem in der genannten Arbeitsgruppe als Kalibrierungspunkte zur Erstellung von Retentionsdaten von PAKs für die temperaturprogrammierte Arbeitsweise vorgeschlagen worden.

Abbildung 52a (Anhang 2) zeigt ein von 180 - 360°C temperaturprogrammiertes Gaschromatogramm eines Fischer - Tropsch - Produktes, das in den dreißiger Jahren am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung hergestellt worden war. Es handelt sich um ein Ruthenium-Hartparaffin mit einem Schmelzbereich von 110 - 112°C. Man erkennt eine Molekulargewichtsverteilung der Hauptkomponenten im Bereich von $n\text{-}C_{33}$ bis $n\text{-}C_{47}$. Insgesamt erfaßte ich mit der Gaschromatographie den n-Alkanbereich von C-23 bis C-65. Diese C-Zahlen wurden massenspektroskopisch bestätigt (Abbildung 52b; Anhang 2). Man erkennt in dem Ausschnitt des Massenspektrums zu einem sehr geringen Anteil noch höhermolekulare Aliphaten, die ich gaschromatographisch nicht mehr erfassen konnte. Dennoch gelang es mir mit dem gezeigten Chromatogramm wie auch am Beispiel der gaschromatographierten Triglyceride und des Bienenwachses (Abbildungen 22a und b sowie 27) die vorherrschende Lehrbuchmeinung[285] zu widerlegen, daß man mit der Gaschromatographie nur Verbindungen mit einem maximalen Molekulargewicht von ca. 300 eluieren kann. In Abbildung 52c (Daten Tabelle 51, beide Anhang 2) sind die Elutionszeiten der n-Paraffine gegen ihre C-Zahlen aufgetragen. Man erkennt einen nichtlinearen Verlauf bis zum Ende des Temperaturprogramms. Da ein gekrümmter Kurvenverlauf der Benutzung von linearen Inidces widerspricht, wiederholte ich meine Untersuchungene und studierte das Elutionsverhalten von leichter zugänglichen n-Alkanen und Fettsäuremethylestern bei Temperaturprogrammierung (Abbildungen 53 - 55, Daten Tabellen 52 und 53, alle Anhang 2). In all diesen Untersuchungen stellte ich bei linearer Temperaturprogrammierung keine exakt linearen Abhängigkeiten der Retentionszeiten der Homologen von ihren C-Zahlen fest. So konnte der mathematische Zusammenhang zwischen den Gesamtretentionszeiten der Fettsauremethylester und den C-Cahlen ihrer Saurereste mit Gleichungen 4. - 6. Grades - je nach Aufheizrate - signifikant besser als mit Gleichungen niedrigeren Grades beschrieben werden. Auf ihre Wiedergabe möchte ich jedoch verzichten, da nicht auszuschließen ist, daß mit diesen relativ komplizierten Gleichungen nur etwaige Abweichungen von den linearen Aufheizraten der verwendeten Gaschromatographen und/oder die alternierenden physikalischen Eigenschaften

von gerad- und ungeradzahligen Homologen beschrieben werden. Dieser Befund steht in Einklang mit den Beobachtungen von Nau und Biemann [319]. Die Autoren hatten für ihre Experimente gepackte Säulen verwendet. Außerdem fällt bei den Abbildungen 53 - 55 auf, daß bei einem festgelegten Temperaturintervall durch Anwendung kleinerer Aufheizraten noch höhermolekulare Verbindungen eluiert werden können. So wurde zum Beispiel in Abbildung 53 bei einer Aufheizrate von 1,4 °C pro Minute noch n-Triacontan vor Erreichen der Endtemperaratur eluiert, jedoch bei einer Steigerungsrate von 2,8 und 4 °C pro Minute nur noch n-Octa- bzw. n-Hexacosan. Diesen Aspekt halte ich wichtig für die gaschromatographische Analyse von schwerflüchtigen Verbindungen, zumal man mit niedrigeren Aufheizraten bessere Auflösungen erzielt (Gleichung 16). Eine mit fallender Aufheizrate steiler verlaufende Abhängigkeit der Retentionszeiten von der C-Zahl von Homologen beobachteten dal Nogare et al. [320] bereits 1960.

In Tabelle 54 habe ich die Unterschiede zwischen den linear interpolierten Indexwerten und ihren Sollwerten bei Temperaturprogrammierung den Differenzen zwischen den Soll- und Ist-Werten gegenübergestellt, die ich bei isothermer Arbeitsweise und einer logarithmischen Interpolation zwischen Homologen erhalten hatte.

Tabelle 54:
Vergleich der Differenzen zwischen Soll- und Ist-Werten von Indices bei logarithmischer und linearer Interpolation

	logarithmische Interpolation (konst. Säulentemperatur)	lineare Interpolation (lin. T.-Programm)
interpoliertes Homolog (z + 1) C-Atome interpoliert zwischen Homologen mit z und (z+2) C-Atomen	maximal 0,3 Indexeinheiten	0,05 - 7,9 Indexeinheiten typisch 1,0-3,0 IE
interpoliertes Homolog (z + 2) C-Atome interpoliert zwischen Homologen mit z und (z+4) C-Atomen	0,8 - 1,3 Indexeinheiten	2 - 8 Indexeinheiten typisch 5 - 7 IE

Bei Temperaturprogrammierung ist der systematische Fehler wegen der starkeren Nichtlinearitat der Kalibrierungskurven offensichtlich um ein Vielfaches größer als unter isothermen Bedingungen. Will man dennoch "lineare" Indices von hoher

Richtigkeit bestimmen, so sollte man den nichtlinearen Zusammenhang zwischen den Retentionszeiten und den C-Zahlen der verwendeten Homologen für ein bestimmtes Temperaturprogramm mit einer festgelegten Aufheizrate mathematisch beschreiben. Dann kann auf dieser Kalibrierungskurve exakt interpoliert werden. Ein derartiger Aufwand läßt sich am ehesten für ein ständig wiederkehrendes Analysenproblem - wie z.B. in der Qualitätskontrolle - rechtfertigen. Eine entsprechende Arbeit ist bereits von Langlais [321] vor einigen Jahren publiziert worden.

In Anbetracht der bisherigen Erkenntnisse ist der gekrümmte Verlauf der Auftragung der Gesamtretentionszeiten von p-Polyphenylen gegen ihre Ringzahl (Abbildung 56, Daten Tabelle 55; beide Anhang 2) nicht verwunderlich. Wegen der ziemlich großen Interpolationsintervalle und der sehr schlechten Löslichkeit des p,p´-Quaterphenyls erscheint der Vorschlag von Habgod und Harris [174], mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe durch Interpolation zwischen den Retentionszeiten der Oligophenyle im Temperaturprogrammcharakterisieren zu wollen, kaum praktikabel. Auch in dem Beitrag von Lee et al. [105] werden die zur Berechnung von Retentionsdaten polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe favorisierten Standardverbindungen im Temperaturprogramm nicht in gleichen Abständen eluiert. Diese Erfahrungen machte ich auch mit Glaskapillaren, die mit anderen stationären Flüssigkeiten als dem von Lee et al. [105] benutzten Polysiloxan SE 52 belegt worden waren. Ferner verdienen die von Lee et al. [105] vorgeschlagenen weiten Interpolationsintervalle zwischen den Standardverbindungen Naphthalin, Phenanthren, Chrysen und Picen Kritik. Durch Berücksichtigung weiterer Standardverbindungen wie Acenaphthylen, Pyren, Perylen und Coronen konnten diese Abstande in etwa halbiert werden. Schließlich gelang es den amerikanischen Autoren nicht Chrysen und Picen vollständig von Triphenylen respektive Benzo(g,h,i)Perylen zu trennen. Aufgrund all dieser Nachteile verzichtete ich auf die Erstellung von linearen, durch Temperaturprogrammierung zugänglichen Retentionsdaten von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Statt dessen konzentrierte ich mich auf die Messung von Kovats-Indices von zwei- bis sechskernigen PAKs bei jeweils konstanten Elutionstemperaturen (siehe Kapitel 5.3.2.) unter Beachtung der zuvor gesammelten Erfahrungen. Durch Festlegung der Filmdicke der stationären Flüssigkeit von weniger als 200 nm gelang es mir, die in der Spurenanalytik aufgrund ihrer cancerogenen Eigenschaften routinemäßig zu untersuchenden 4- 6ringigen Species in einem Durchlauf zu erfassen.

5.3.2. Kovats-Indices von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und einigen Derivaten.

5.3.2.1. Zwei- und dreiringige Verbindungen

Zunächst bestimmte ich die Indices von Komponenten des Naphthalinöls und ihren Derivaten in künstlich zusammengestellten Testmischungen (Tabellen 56a und b mit den dazugehörigen Abbildungen 57a und b; alle Anhang 2). Damit bewegte ich mich anfangs mit Absicht in einem unkritischen Messbereich, um die Genauigkeit der bei wesentlich höheren Temperaturen gemessenen Indexwerte der 4- 6ringigen Kohlenwasserstoffe in realen Gemischen besser beurteilen zu können. Zur Abschätzung der Reproduzierbarkeit der Bestimmung von Index-Werten von den Naphthalinderivaten benutzte ich zwei verschiedenen Geräte und Kapillarsäulen. Letztere waren nach dem gleichen Verfahren hergestellt und mit dem gleichen Dimethylpolysiloxan (OV 101) belegt worden. Man erkennt, daß sich die Indices für ein und dieselben "solutes" hochsignifikant um ca. 1,5 Indexeinheiten voneinander unterscheiden, je nachdem welches Gerät mit welcher Säule benutzt wurde. Diese Abweichungen bewegen sich etwa im Rahmen der Schwankungen, die bei dem gegenwärtigen Stand der Herstellung von Glaskapillarsäulen nicht zu vermeiden sind (vergleiche Abbildung 2, Anhang 1).

Aus praktischen Gründen habe ich den Anstieg der Indexwerte pro $10^{o}C$ Säulentemperatur aufgelistet (Tabelle 57, Anhang 2). Man erkennt eine Zunahme der Temperaturabhängigkeit der Indices mit wachsender Molekülgröße der aromatischen Verbindungen. Jedoch läßt sich dieser Sachverhalt nicht eindeutig als zusätzliches Hilfsmittel zur Identifizierung von bestimmten Verbindungen verwenden. So weisen z.B. Acenaphthylen und 1,8-Dimethylnaphthalin im Rahmen der Messgenauigkeit nicht voneinander unterscheidbare Temperatursteigerungsraten ihrer Indices auf. Dieser starke Temperatureinfluß nimmt mit ansteigendem Molekulargewicht der Polycyclen, stärker polaren stationären Flüssigkeiten und ansteigenden Elutionstemperaturen weiter zu (Kapitel 5.3.2.2.). Deshalb verzichtete ich darauf, Zusammenhänge zwischen der Struktur von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Retentions-Indices aufzustellen, da sie jeweils nur für eine Elutionstemperatur gelten. Außerdem ist es wegen des extrem weiten Flüchtigkeitsbereiches von mehr als 400 ^{o}C zwischen Benzol und den fünfringigen aromatischen Kohlenwasserstoffen praktisch unmoglich, systematisch zusammengestellte Sätze von Verbindungen mit den benotigten hohen Auflosungen bei einer konstanten Säulentemperatur zu eluieren. Die Temperaturabhangigkeit der Polycyclen ist bedeutend höher als bei den früher von Schomburg et

al.[171, 267-270] untersuchten aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen und stellt ein ernstzunehmendes Hindernis bei der reproduzierbaren Messung von Indexwerten von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen dar.

Zur Abschätzung der reproduzierbaren Messung von Kovats-Indices von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in verschiedenen Laboratorien verglich ich die Daten von Engelwald et al.[106] mit meinen, bei gleicher Temperatur gemessenen Indexwerten. Man erkennt Differenzen von ca. 1,8 - 2,8 Indexeinheiten. Diese Abweichungen lassen sich auf nicht völlig identische Elutionstemperaturen, Unterschiede in der Herstellung der Kapillarsaulen sowie auf die verschiedenen Molekulargewichte der benutzten Dimethylpolysiloxanphasen zurückführen. So weichen nach Mc Renolds[322] die Indices von Benzol auf Dimethylpolysiloxanphasen mit verschiedenen mittleren Molekulargewichten um eine Indexeinheit voneinander ab. Vergleichsweise betragen die Unterschiede zwischen den Indices der Naphthalinderivate, die ich bei 110 °C auf zwei mit der gleichen stationären Flüssigkeit nach dem gleichen Verfahren belegten Glaskpillaren erhielt, zwischen 0,7 und 1,8 Indexeinheiten (siehe Tabelle 56a und Tabelle 56b, bzw. Abbildungen 57a und b, alle Anhang 2).

In Tabelle 58 (Anhang 2) habe ich meine Messwerte von einigen zweiringigen aromatischen Kohlenwasserstoffen Literaturwerten gegenübergestellt. Als stationäre Flüssigkeit diente jeweils der im Arbeitskreis von Kovats[80] synthetisierte, mehrfach verzweigte $C_{87}H_{176}$-Kohlenwasserstoff. Die Ursache für meine geringfügig höheren Indices dürfte vor allem in der vergleichsweisen geringen Phasenmenge und der daraus resultierenden geringen Filmdicke der verwendeten Kapillarsäule zu suchen sein. Dadurch können die "solutes" leichter bis zum Glasuntergrund diffundieren und partiell adsorbiert werden. Dagegen weisen die von Kovats verwendeten gepackten Säulen ca. 1000- bzw. 2000mal größere Phasenmengen auf, so daß die "solutes" kaum durch die gesamte Schichtdicke der stationären Flüssigkeit dringen und praktisch nicht am Trägermaterial irreversibel adsorbiert werden. Interessanterweise weist Naphthalin auf der gänzlich unpolaren Kohlenwasserstoff-Phase deutlich höhere Indexwerte als auf dem zuvor verwendeten Dimethylpolysiloxan auf. In nachfolgenden Versuchen konnte ich eine Verstärkung dieses Effekts mit wachsender Molekülgröße der untersuchten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe beobachten. Als mögliche Erklärung bietet sich eine sterische Wechselwirkung der "solute"-Moleküle mit den mehrfach verzweigten Molekeln der stationären Phase an, wie es in Abbildung 58 (nächste Seite) am Beispiel des Pyrens angedeutet ist. Eine entsprechende Erklärung gaben Lysyuk und Korol[89] für die gegenüber Polysiloxanen verstärkte Retardation der PAKs auf einem Polyisobuten als stationäre Phase.

Abbildung 58 :
Modell zur sterischen Wechselwirkung zwischen dem von Kovats et al.[80] synthetisierten $C_{87}H_{176}$-Kohlenwasserstoff und Pyren

Im folgenden habe ich die Kovats-Indices von einigen dreiringigen aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten auf stationären Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität gemessen und zusammengestellt. Ich wählte das methyl-phenylsubstituierte Polycarboransiloxan Dexsil 400 (Tabelle 59, und Abbildung 30a, beide Anhang 2) sowie das extrem hochmolekulare Polyäthylenglykol Superox-4 (Tabelle 60, Chromatogramm siehe Abbildung 38; beide Anhang 2) aus, um speziell die stickstoffhaltigen Species von ihren Stammverbindungen zu trennen (siehe Kapitel 5.2.). Im Vergleich mit den in Tabelle 56b (Anhang 2) zusammengestellten Indices (stationäre Flüssigkeit Dimethylpolysiloxan OV 101) erkennt man in Tabelle 59 (Anhang 2) einen starken Anstieg der Indexwerte und ihrer Temperaturabhängigkeit. Die Ursache für dieses Verhalten ist in den unterschiedlichen Freien Verdampfungsenthalpien der n-Alkane einerseits sowie der Polycyclen andererseits beim Übergang von den verschieden polaren stationären Flüssigkeiten in die mobile Phase zu suchen. In Tabelle 60 (Anhang 2) beobachtet man nochmals eine verstärkte Wechselwirkung der Polycylen mit dem Polyäthylenglykol Superox-4 relativ zu den n-Alkanen.

5.3.2.2. Kovats-Indices von vier- bis sechsringigen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Wegen der cancerogenen Eigenschaften vieler Vertreter dieses Molekulargewichtsbereichs verdient ihre sichere Bestimmung eine breite Aufmerksamkeit in nationalen und internationalen Verordnungen[308,309].

Um eine einfache Identifizierungsmöglichkeit auch in der Routine schnell anwenden zu können, bestimmte ich die Kovats-Indices von den am häufigsten in der Spurenanalytik zu bestimmenden Polycyclen auf mehreren stationären Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität für verschiedene Elutionstemperaturen (Tabellen 61-68, Anhang 2). Da ich zuvor die meisten Vertreter als Inhaltsstoffe des gaschromatographisch erfaßbaren Anteils eines großtechnisch anfalllenden Steinkohlenteeres identifiziert hatte (siehe Abschnitt 5.4.), wählte ich dieses Material als reale Testmischung aus, um an einem praktischen Beispiel die Durchführbarkeit der Indexbestimmung sowie die Präzision meiner Messungen bei den relativ hohen Elutionstemperaturen zu demonstrieren. Dabei gelangen auf den meisten stationären Flüssigkeiten die Trennungen Benzo(b)fluoren-/-(c)fluoren, Chrysen/Triphenylen sowie die der Benzofluoranthene nicht. Als Homologe standen mir im allgemeinen nur geradzahlige n-Alkane zur Verfügung, die ich jeder Teerprobe zumischte. Dabei ergaben sich zum Teil gewisse Loslichkeitsprobleme für die höhermolekularen Paraffine. Auf die Wiedergabe der Indices der Polycyclen auf den stationären Flüssigkeiten $C_{87}H_{176}$, der nematischen Phase BBBT und Carbowax 20 M verzichtete ich wegen der begrenzten Temperaturstabilität dieser Produkte. Generell ist eine hohe Temperaturabhängigkeit der Indices festzustellen, wie sie in den Abbildungen 59a und b (beide Anhang 2) für die stationären Flüssigkeiten SE 30 und SE 52 (Daten Tabelle 63, Anhang 2) dargestellt ist. Da man aber in der Praxis oberhalb von 200 °C die Ofentemperatur nur sehr schwer genauer als 1 °C kontrollieren kann, stellt die hohe Temperaturabhängigkeit der Indices neben der Herstellung von Glaskapillarsäulen mit exakt reproduziebaren Retentionseigenschaften für die PAKs ein weiteres Hindernis für die Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe über ihre Kovats-Indices dar.

In Tabelle 61 fällt die relativ gute Übereinstimmung der Messwerte auf den Dimethylpolysiloxanen SE 30 und OV 101 auf, zumal die SE 30- Kapillarsäule von einem kommerziellen Fremdhersteller und die OV 101 - Kapillarsäule am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung hergestellt worden war. Wegen der Genauigkeit der erzielten Messwerte erkennt man jedoch anhand eines T-Testes sofort, daß sich die bei 250°C auf den beiden Kapillarsaulen gemessenen Indices signifikant voneinander unterscheiden (Vertrauensniveau $\geq 95\%$). Im Vergleich da-

zu differieren die früher von Grimmer et al.[29] auf gepackten 10 m Säulen und Stahlkapilaren bei 270 °C gemessenen Indices mit meinen, ebenfalls bei 270 °C ermittelten Werten bis zu 35 Indexeinheiten. Die Ursache für diese Diskrepanz kann nicht nur in den unterschiedlichen Restaktivitäten der Kapillarinnenoberflächen bzw. des Trägermaterials liegen, sondern auch in einer ungenauen Temperaturkontrolle bei den stark temperaturabhängigen Indices begründet sein.

Die Temperaturabhängkeit der PAK-Indices ist für die stationären Flüssigkeiten Dexsil 300, Dexsil 400, Dexsil 410 sowie PPE 20 in den Tabellen 65 bzw. 67 pro 10 °C Temperaturänderung aufgelistet. Sie macht sich besonders stark im Falle des Polyphenyläthers PPE 20 bemerkbar und steigt noch zusätzlich mit wachsendem Molekulargewicht der Polycyclen an. So nehmen die Indices der Benzpyrene und des Perylens um 60 (!) Indexeinheiten pro 10 °C Temperaturerhöhung zu (Tabelle 67). Da es aber im Temperaturbereich von 250 - 270 °C extrem schwierig ist, die Ofentemperatur genauer als 0,5 °C einzuhalten, erklären sich die relativ hohen Standardabweichungen der Messwerte bei Verwendung des Polyphenyläthers als stationäre Flüssigkeit. Die Temperaturabhängigkeit der Indices ist sogar noch erheblich größer als die von Alkylbenzolen auf der extrem hochpolaren stationären Flüssigkkeit 1,2,3-Triscyanoäthoxypropan[323]. Aufgrund dieser Erfahrungen deutet sich die generelle Problematik der präcisen und reproduzierbaren Indexbestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen auf polaren stationären FLüssigkeiten unter Beibehaltung von n-Alkanen als Homologen-Reihe an. Vielleicht erweisen sich die von Ballschmitter et al.[163,164] für die Analytik von chlorierten Biphenylen vorgeschlagenen Trichloracetate als Homologenreihe auch für die Indexbestimmung der Polyaromaten gegenüber den n-Alkanen als vorteilhafter. Diese Frage konnte jedoch im Rahmen der vorliegenden nicht mehr erörtert werden, da die Beiträge von Ballschmitter und Mitarbeitern[163,164] erst nach Abschluß meiner experimentellen Arbeiten publiziert wurden.

Die Differenzen der Indexwerte ΔI, die sich durch Elution ein und derselben Species auf zwei stationären Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität ergeben, sind in den Tabellen 62, 66 und 68 (alle Anhang 2) zusammengefaßt. Das unpolare Dimethylpolysiloxan SE 30 zog ich als Referenz zu allen anderen polareren stationären Flüssigkeiten heran. Man erkennt, daß die ΔI-Werte mit ansteigendem Molekulargewicht und höheren Elutionstemperaturen der untersuchten Polycyclen bis auf 1352 Indexeinheiten im Falle des Perylens ansteigen (Tabelle 68). Der gleiche Trend ist in abgeschwächter Form für alle ΔI-Werte zwischen den polareren stationären Flüssigkeiten und dem unpolaren SE 30 festzustellen.

Bislang sind in der gaschromatographischen Literatur ΔI-Werte vor allem als Maß für den polaren Charakter eines aliphatischen Moleküls mit einer bestimmten funktionellen Gruppe und eines daraus resultierenden Dipolmoments aufgefaßt worden. Da aber die PAKs im allgemeinen kein oder nur ein äußerst geringes Dipolmoment aufweisen [276], ist eine Unterscheidung der PAKs von polaren aliphatischen Verbindungen mit ausgeprägten Dipolmomenten nur anhand ihrer gaschromatographischen ΔI-Werte kaum möglich. Dies belegen folgende Beispiele: Nach meinen Messungen beträgt der ΔI-Wert von Fluoranthen zwischen dem höhermolekularen Polyphenyläther PPE 20 und SE 30 bei einer Säulentemperatur von 250°C 923 Indexeinheiten (Tabelle 68). Sie entsprechen ungefähr dem ΔI-Wert von n-Butanol mit 919 Indexeinheiten zwischen der erheblich polareren stationären Flüssigkeit Cyanoäthyl-Sucrose und dem gänzlich unpolaren Squalan. Bei einer Elutionstemperatur von 270°C erhielt ich für Perylen einen ΔI-Wert von 1352 Indexeinheiten zwischen dem Polyphenyläther PPE 20 und dem Dimethylpolysiloxan SE 30. Dieser Differenzbetrag ist aber deutlich höher als der ΔI-Wert von n-Butanol zwischen dem hoch nitrilsubstituierten Polysiloxan OV 275 und Squalan mit 1006 Indexeinheiten. OV 275 gilt als die derzeit polarste und Squalan als die unpolarste stationäre Flüssigkeit überhaupt. Damit wird die Problematik der Ermittlung von funktionellen Gruppen anhand von gaschromatographisch bestimmten I-Werten ganz besonders dann deutlich, wenn keine weiteren Vorab-Informationen über die Komponenten zu analysierender Mischungen vorliegen. Auf der anderen Seite stellen aber die Retentionsdaten der PAKs eine Hilfe bei der Identifizierung von bestimmten Isomeren in Kombination mit anderen Untersuchungsmethoden dar, da man z.B. selbst mit einer GC-MS-Kopplung PAK-ISomere im allgemeinen nicht eindeutig unterscheiden kann. Den Wert von Retentionsdaten in Zusammenhang mit GC-MS-Systemen hatten Biemann und Nau [319] frühzeitig erkannt und diesbezügliche Entwicklungsarbeiten durchgeführt.

5.4. Glaskapillar-GC-MS - Untersuchungen von Steinkohlenhochtemperaturteer

Steinkohlenhochtemperaturteer gilt derzeit als wichtigster Rohstoff zur Gewinnung von Chemieprodukten auf Kohlebasis. Er stellt ein komplex zusammengesetztes Gemisch von überwiegend mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen und verwandten Heterocyclen dar. Von der großtechnisch anfallenden Gesamtmasse sind nur ca. 30 % gaschromatographisch bis einschließlich von Benzo(a)coronen erfaßbar (Abbildung 16, Anhang 2). Da zur Analytik des Steinkohlenteeres zwar zahlreiche Arbeiten erschienen sind, die Anwendung der Glaskapillar-Gaschromatographie insbesondere in Verbindung mit der Massenspektroskopie zur Identifizierung bzw. Charakterisierung von bislang unbekannten Verbindungen offenbar noch ausstand, hatten meine Bemühungen zum Ziel, durch Anwendung dieser Technik neuartige Verbindungen bzw. Baumuster zu entdecken.

In anfänglichen Untersuchungen [87] untersuchte ich ein großtechnisches Vakuumdestillat (3 Torr) von entwässertem Rohteer (Siedebereich 200 - 600 °C / 760 Torr). Mit einer 18 m langen Glaskapillare, belegt mit dem Dimethylpolysiloxan OV 101, konnte ich 90 Verbindungen bis einschließlich Coronen registrieren. Dabei gelang es mir, einige, bislang im Steinkohlenteer unbekannte Verbindungen zu identifizieren bzw. zu charakterisieren.

Für eine weitere GC-MS-Kopplungsanalyse [100] erprobte ich zunächst den von Mathews und Schwartz [61] als stationäre Phase synthetisierten Polysulfonphenyläther Poly S 179 bezüglich des Elutionsverhaltens von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. In den Abbildungen 60 und 61 (Zuordnungen Tabellen 69 und 70, alle Anhang 2) erkennt man gegenüber den weniger polaren Polysiloxanphasen zum Teil ein ungewohntes Elutionsverhalten. So werden erwartungsgemäß die polaren "solutes" relativ zu den unpolaren und teilhydrierten Species wegen der verstärkten Wechselwirkung auf der polaren stationären Flüssigkeit viel stärker zurückgehalten. Dieser Effekt läßt sich am Stoffpaar 4-H-Cyclopenta(d,e,f)phenanthren (Peak 44) und Carbazol (Peak 51) besonders gut beobachten (Abbildung 60). Aus dem gleichen Grund werden auch Benzo(e)- und -(a)pyren so stark retardiert, daß das weniger polare, aber höhermolekulare 3-Methylcholanthren genau zwischen den beiden schwierig zu trennenden $C_{20}H_{12}$-Isomeren eluiert wird. Dieser Punkt dürfte vor allem für die gaschromatographische Bestimmung von Zigarettenrauchkondensaten von Bedeutung sein, in denen die zuletztgenannte, teilhydrierte Species zu bestimmen ist. Die chromatographische Identifizierung erfolgte durch Retentionszeitvergleiche von mehr als 40 Vergleichssubstanzen (Abbildung 60). Für die freundliche Unterstützung

bei der GC-MS-Analyse des Steinkohlenteers bedanke ich mich bei Herrn Dr. P. Christiansen, Fa. Finnigan, München. In dieser Analyse konnten alle Verbindungen, die ich in der vorangegangenen GC-MS-Untersuchung des großtechnischen Steinkohlenteerdestillats beobachtet hatte, erneut bestätigt werden. Tabelle 70 (Anhang 2) gibt die Zuordnung der von mir im Steinkohlenteer erfaßten Substanzen wieder. Darunter befinden sich auch Verbindungen mit bislang im Steinkohlenteer unbekannten Bauprinzipien (Tabelle 71).

Tabelle 71: Im Steinkohlenteer neu entdeckte Verbindungen

bislang unbekannt	bislang bekannt (Lang, Eigen [324])
unsubstituierte PAKs	
Azulen	- - -
1 Coronenisomer (MG 300)	Coronen
schwerflüchtige methylsubstituierte PAKs	
9,10 Dimethylanthracen	3 Dimethylanthracene,-phenanthrene
7 Monomethylderivate (MG 242) von kata-anellierten 4-Kern-Aromaten	1- und 6-Methylchrysen
4 Monomethylderivate (MG 266) von $C_{20}H_{12}$-Isomeren	- - -
teilhydrierte PAKs	
3 isomere Mono-Benzo-4H-Cyclpenteno-phenanthrene (MG 240)	4,5 Methylenphenanthren
1 Tetrahydroderivat (MG 232) eines kata-anellierten 4-Kern-Aromaten	1 Dihydrotetracen
2 Methylenbenzofluoranthene oder -pyrene (MG 264)	4,5 Methylenphenanthren
Stickstoffheterocyclen	
1 Mono-naphthopyrrol	Carbazol
1 Dinaphthocarbazol oder Isomer (MG 267)	Benzonaphthocarbazol
2 Dibenzoacridine oder Isomere (MG 279)	Benzoacridin
Schwefelheterocyclen	
3 Dinaphthothiophene (MG 284) oder Isomere	Benzonaphthothiophen
Thiopheno(d,e,f)phenanthren	

Tabelle 71, Fortsetzung

Sauerstoffheterocyclen	
1 Dinaphthofuran (MG 268) oder Isomer	Benzonaphthofuran
Carbonylverbindungen	
4-H-Cyclopenta(d,e,f)phenanthren-4-on oder Isomer	Benzanthron
6-H-Benzo(c,d)pyren-6-on oder Isomer	

Mit Azulen (Peak 4b) konnte erstmalig ein nicht-benzoider aromatischer Kohlenwasserstoff durch Retentionszeitvergleiche auf Glaskapillaren, die mit 5 stationären Phasen unterschiedlicher Polarität (OV 101, SE 54, OV 7, OV 61 und Poly S 179) belegt worden waren, nachgewiesen werden. Der mit Naphthalin isomere Kohlenwasserstoff wurde auf allen eingesetzten stationären Phasen zwischen 2- und 1-Methylnaphthalin eluiert. Entsprechend seiner geringen thermischen Stabilität ist die Konzentration von Azulen um ca. den Faktor 600 kleiner als die von Naphthalin.

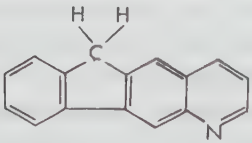
Während Schwefelanaloga kata-anellierter PAKs (Beispiel Thiophen/ Naphthalin) im Teer seit langem bekannt sind, stellte ich mit Peak 57 erstmals einen peri-kondensierten Schwefelheterocyclus im Steinkohlenteer fest. Wie die meisten S-PAKs wird diese Verbindung vor den meisten Stammkohlenwasserstoffen (hier Pyren) eluiert. Sehr starke Hinweise auf die Identität des Thiopheno(2,3,4,5-d,e,f)Phenanthrens ergaben sich aus den Massenspektren, die mit den Angaben von Klemm et al. [325] übereinstimmten. So war neben dem Molpeak (m/e = 208) nicht nur der für Schwefelverbindungen wegen des ^{34}S-Anteils charakteristischen m + 2 - Peak , sondern zusätzlich die für schwefelhaltige Aromaten charakteristischen Abspaltungen von S (m-32), SH (m-33), SCH (m-45) sowie das doppelt geladene Ion m/2e (117) festzustellen.

Durch eine gelchromatographische Fraktionierung von Steinkohlenteer nach Wilk und Rochlitz [261], sowie einer nachgeschalteten Trennung auf einer 6m langen, gepackten analytischen GC-SÄule gelang es mir, Mikrogramm-Mengen der Substanz aufzufangen. Als stationäre Phase diente das im UV-Bereich nicht absorbierende Dimethylpoysiloxan OV 101. Anhand des dem Pyren sehr ähnlichen UV-Spektrums konnten isomere Thiophenoacenaphtylene [326,327], die im längerwelligen Bereich absorbieren, ausgeschlossen werden. Unter den höhersiedenden Verbindungen stellte ich anhand der Massenspektren und vorliegenden Vergleichsdaten [328,329] weitere, im Steinkohlenteer bislang unbekannte isomere Schwefelheterocyclen des Molekulargewichts 284 fest (Peaks 121a, 124, 125b), wobei es sich um Dinaphthothiophene handeln dürfte. Auch hier waren neben den Molpeaks die

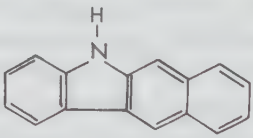
charakteristischen Fragmentionen (m-2)/e, (m-33)/e (m-45)/e sowie die doppelt geladenen Ionen m/2e, (m-2)/2e, (m-26)/2e, und (m-28)/2e festzustellen. Eine Unterscheidung zwischen den möglichen Isomeren allein anhand der unter GC-MS-Bedingungen durch Elektronenstoßionisation aufgenommenen Massenspektren ist jedoch nicht möglich.

Mit Peak 59b gelang es erstmals ein Mono-Naphthopyrrol nachzuweisen, das mit m-1, m-2, m-3, m-26 (m - CN), m-27 (m - HCN) sowie mit dem doppelt geladenen Ion m/2e die gleiche Fragmentierung wie das isomere Carbazol aufwies. Im Naphthopyrrol bewirkt die ungeschütztere NH-Gruppe gegenüber dem Dibenzopyrrol eine verstärkte Wechselwirkung mit der polaren stationären Phase Poly S 179 und somit eine verstärkte Retardation. Allerdings war eine Unterscheidung zwischen den drei möglichen Naphthopyrrol-Isomeren nicht möglich. In analoger Weise konnte ich unter den schwererflüchtigen Verbindungen ein bislang unbekanntes Dibenzocarbazol mit einem Molekulargewicht von 267 (Peak 132) registrieren, wobei jedoch die Frage nach den einzelnen Isomeren wieder offenbleiben muß.

Jedoch gelang es mir in einigen Fällen unter den N-Heterocyclen zwischen isomeren Stickstoffsäuren und -basen anhand ihres gaschromatographischen Retentionsverhaltens zu differenzieren (Abbildung 62, Anhang 2). So weisen die Stickstoffsäuren mit ihrer freien NH-Gruppierung über eine mögliche Wasserstoffbrückenbindung mit dem Polysulfonphenyläther Poly S 179 als stationäre Phase gegenüber den Stickstoffbasen eine verstärkte Wechselwirkung auf. In einer Auftragung der Siedepunkte von Stickstoffsäuren und -basen (Lang und Eigen [324]) gegen ihre Retentionszeiten bzw. -temperaturen erhielt ich zwei Geraden, die jeweils ungefähr parallel zu den Auftragungen der Siedepunkte der unsubstituierten Stamm-PAKs gegen ihre Retentionszeiten verlaufen. Basierend auf dieser Auftragung bestimmte ich unter Zuhilfenahme der Massenspektren Peak 77 als ein Pyridinofluoren, sowie umgekehrt die Peaks 103, 104a, 105a und 106 als Benzocarbazole.



Pyridinofluoren



Benzocarbazol

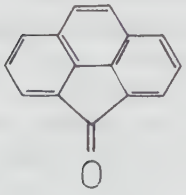
Im höhermolekularen Bereich des Steinkohlenteers sind bislang relativ wenige Stickstoffverbindungen aufgrund der extrem hohen Anzahl von möglichen Isomeren identifiziert worden. Abbildung 63 (Anhang 2) gibt ein Übersichtschromatogramm von Steinkohlenteer wieder, das ich durch eine Parallelschaltung eines stickstoffspezifischen N-FIDs mit einem gewöhnlichen FID nach der Kapillare er-

hielt. In diesem Lauf konnten ca. 180 stickstoffhaltige Species registriert werden, während in der Zusammenfassung von Lang und Eigen [324] 120 N-Verbindungen aufgelistet sind.

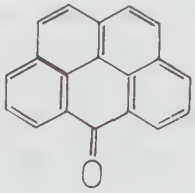
N-PAks lassen sich anhand ihrer, unter GC-MS-Bedingungen aufgenommen Massenspektren kaum unterscheiden, zumal denkbare isomere Nitrilderivate von PAKs identische Massenspektren liefern. Auf diesen Sachverhalt ist in Tabelle 70 bewußt aufmerksam gemacht worden. So läßt sich z.B. bei einer Verbindung mit der Summenformel $C_{11}H_9N$ und dem Molekulargewicht von 153 allein aufgrund des Massenspektrums nicht zweifelsfrei entscheiden, ob ein Naphthonitril oder ein azasubstituiertes Acenaphthylen vorliegt. Entsprechendes gilt für die Verbindungen des Molekulargewichts 253 (Peaks 109 und 119b), für die man gleichermaßen nitrilsubstituierte kata-anellierte 4 Kern-Aromaten als auch azasubstituierte $C_{20}H_{12}$-Species postulieren kann. Da Steinkohlenteer stets bei einer hohen thermischen Belastung der Kohle entsteht, kann man lediglich mit hoher Wahrscheinlichkeit das Vorhandensein von Isonitrilen ausschließen. Dagegen handelt es sich bei den Peaks 122 und 126 mit Sicherheit um Dibenzacridine oder isomere Verbindungen. Nitrilderivate mit Molekulargewichten von 279 Dalton sind von $C_{20}H_{12}$-PAks nicht möglich.

Nur wenige Carbonylverbindungen sind bislang im Steinkohlenteer nachgewiesen worden. Im Vergleich der von Gold [330] sowie in der Literatur [328,329] zusammengefaßten Massenspektren mit meinen GC-MS-Versuchen habe ich Peak 64 als 4-H Cyclopenta(d,e,f)phenanthren-4-on (MG 204) und Peak 120 als 6H-Benzo(c,d)pyren-6-on (MG 254) angesprochen, wobei aber die Lage der Carbonylgruppen nicht eindeutig festzulegen sind. Für beide Species waren in den

4-H-Cyclopenta[d,e,f]-phenanthren-4-on



6-H-Benzo[c,d]-pyren-6-on

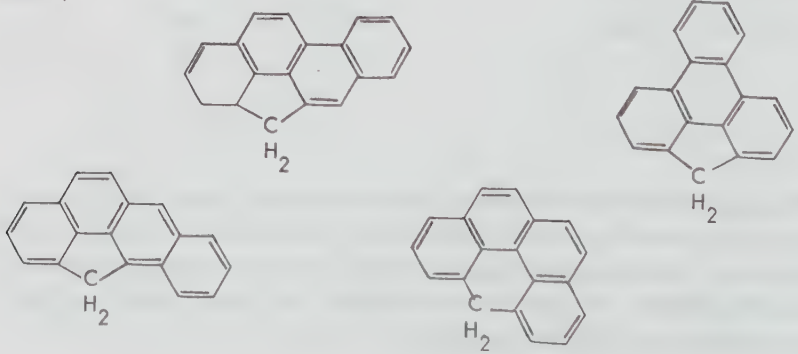


Massenspektren neben den Molekülionen die Fragmentionen m-1, m-28 (C=O), m-29 (m-CHO), sowie die doppelt geladenen Ionen m/2e, (m-28)/2e und (m-29)/2e zu verzeichnen. Wegen ihrer unterschiedlichen Retentionszeiten und massenspektroskopischen Zerfallsmuster schloß ich Dinaphthyle, die das gleiche Molekulargewicht aufweisen, aus (vergleiche Abbildung 60 mit 61).

Bei den Furan-Analoga unter den sauerstoffhaltigen aromatischen Heterocyclen sind unter den schwerer flüchtigen Verbindungen Vertreter bis einschließlich des Benzonaphthofurans [324] bekannt. Für Peak 105b erhielt ich einen sehr starken massenspektroskopischen Hinweis auf ein Dinaphthofuran mit einem Molekulargewicht von 268 Dalton. Auch erkennt man neben dem Molekülion die für Sauerstoffheterocyclen charakteristischen Abspaltungen von CHO (M-29), sowie die doppelt geladenen Ionen m/2e und (m-29)/2e.

Teilhydrierte polycyclische aromatische Koohlenwasserstoffe bieten nicht zuletzt in Zusammenhang mit der Kohlehydrierung ein gewisses Interesse. So konnte ich ein Tetrahydroderivat (Peak 71, MG 232) eines kata-annellierten 4-Kern-Aromaten im Steinkohlenteer zuordnen. Im Gegensatz zu den Grundkörpern, bei denen die Intensität der Fragmentionen m-2 stets größer als m-1 ist, liegt in den Spektren dieser Komponente das Bruchstück m-1 mit einer größeren Intensität als das m-2 Bruchstück vor, wie es von den Hydroderivaten von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen bekannt ist. Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 230 Dalton (Peaks 74, 76, 78) lassen sich dagegen allein anhand ihrer Massenspektren nicht immer eindeutig als Dihydroderivate von kata-anellierten $C_{18}H_{12}$-4-Kern-Aromaten zuordnen. Vielmehr sind weder Methylderivate von Benzofluorenen noch Dimethylderivate des Pyrens bzw. Fluoranthens vollends auszuschließen.

Dagegen lassen sich unsubstituierte perikondensierte Systeme mit Fluoreneinheiten massenspektroskopisch vor allem wegen ihrer Molekülionen mit sehr viel größerer Sicherheit von PAKs mit anderen Bauprinzipien unterscheiden. Als teilhydrierte Species weisen sie in den meisten Fällen ein erheblich intensiveres m-1 - Fragmention als monomethylierte PAKs auf. So waren bislang von diesem Typ von Verbindungen neben Fluoren nur 4-H-Cyclopenta(d,e,f)phenanthren (4,5-Methylenphenanthren) bekannt. In entsprechender Weise interpretierte ich anhand der Massenspektren Peaks 99 - 101 als drei der theoretisch vier möglichen Mono-Benzo-4-H-Cyclopentano(d,e,f)phenanthrene (MG 240).



Denkbare isomere Monomethylderivate des Benzo(g,h,i)fluoranthens, Benzo(m,n,o)fluoranthens oder des Cyclopenta(c,d)pyrens schloß ich aus, da die Methylderivate der Polycyclen stets in deutlich geringeren Konzentrationen als ihre Grundkörper im Steinkohlenteer vorkommen, während die fluorenartigen Species in etwa gleichen Mengen wie Benzo(m,n,o)fluoranthen (Peak 83a) vorliegen. Schließlich sind die Peaks 99 - 101 gegenüber Peak 83a viel stärker retardiert, als es dem Zuwachs einer Methylgruppe entspricht. So werden sämtliche erfaßten Monomethylderivate des Phenanthrens und Anthracens vor dem 4-H-Cyclopenta(d,e,f)phenanthren eluiert. Ferner bestimmte ich Peaks 119a und 121b als Cyclopentanoderivate (MG 264) von Grundkörpern des Molekulargewichts 252. Eine Verwechselung mit Monomethylderivaten von anderen PAKs ist in diesem Fall aufgrund des Molekulargewichts ausgeschlossen.

In Abbildung 61c (Anhang 2) erkennt man die Komplexizität der Benzpyrenfraktion im Steinkohlenteer. Die Abbildungen 45a-d, Anhang 2) zeigen neben den Benzpyrenen einen bislang unbekannten Peak, der je nach Elutionstemperatur relativ zu den $C_{20}H_{12}$-Isomeren eine andere Nettoretentionszeit auf der mit der stationären Flüssigkeit SE 54 belegten Glaskapillare aufweist. Leider gelangen diese Trennungen nur bei extrem niedrigen Säulentemperaturen mit sehr geringen Filmdicken an stationärer Flüssigkeit, so daß aus Belastbarkeitsgründen kein vollständiges Massenspektrum von diesem Peak in einer GC-MS-Kopplungsanalyse erhalten werden konnte. Daher ist es durchaus möglich, daß dieser Peak aus mehreren Komponenten besteht (vergleiche Abbildung 61c).

Björseth und Eklund [101] beobachteten bei ihren gaschromatographischen Untersuchungen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Luftstaubproben unter Verwendung einer ECD-/FID-Paralleldetektion ein anderes "response"-Verhalten der Benzpyrene in künstlich hergestellten Mischungen von Reinsubstanzen als bei der Analyse ihrer Luftstaubproben. Dieser Befund deutet ebenfalls auf die Anwesenheit von polaren Species hin, die die Autoren nicht von den $C_{20}H_{12}$-Isomeren trennen konnten.

Seit längerem sind zahlreiche Methylderivate von aromatischen und heteroaromatischen Grundsystemen im mittleren Siedebereich des Steinkohlenteeres bekannt, während im höhersiedenden Bereich bisher nur 1- und 6-Methylchrysen, sowie 4,11-Dimethylpicen nachgewiesen waren [324]. Meine Untersuchungen ergaben, daß Methylderivate auch im höhersiedenden Bereich des Teers in allerdings sehr niedrigen Konzentrationen vorkommen. Dabei handelt es sich insbesondere um Monomethylderivate von $C_{20}H_{12}$-Aromaten (Peaks 111, 114, 115, 117a, 118).

Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen den in der Literatur bekannten Sachverhalt, daß sich isomere polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe massenspektroskopisch unter Anwendung der Elektronenstoßionisation unter den Bedingungen der GC-MS-Kopplung nicht voneinander unterscheiden lassen. Zwar konnten kürzlich Lee et al.[114] in einer sehr speziellen Anordnung der chemischen Ionisation im begrenzten Umfang zwischen einigen isomeren Species differenzieren. Dennoch ist eine zweite, unabhängige Methode zur Unterscheidung von bestimmten Species unbedingt erforderlich. Hierzu bietet sich ein Vergleich von Retentionsdaten, die mit hochauflösenden Glaskapillarsäulen unterschiedlicher Polarität zu messen sind, als eine Möglichkeit zur Identifizierung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen an.

5.5. Einige glaskapillar-gaschromatographische Untersuchungen von ausgewählten metallorganischen Verbindungen

Wegen der sehr geringen Masse an stationärer Flüssigkeit sollte es mit Glaskapillarsäulen aufgrund theoretischer Überlegungen (Gleichungen 20a und b, 24) möglich sein, verhältnißmäßig thermisch empfindliche Substanzen bei niedrigeren und somit schonenderen Temperaturen zu eluieren, als es mit gepackten Säulen möglich ist. Letztere weisen um Zehnerpotenzen höhere Massen an stationärer Flüssigkeit auf. Hingegen herrscht unter GC-Praktikern bis heute die Meinung vor, daß sich empfindliche "solutes" leichter auf gepackten Säulen als auf Glaskapillarsäulen chromatographieren lassen. In Ergänzung meiner gaschromatographischen Untersuchungen des Bis(tetraphenylcyclobutadien)-nickels eluierte ich von einer 25m langen Glaskapillare, die mit dem unpolaren Dimethylpolysiloxan SE 30 mit einer Schichtdicke von 100 nm belegt worden war, folgende Verbindungen:

Biscyclopentadienylkobalt (I)
Cyclopentadienyl-Kobalt-Cyclooctadien-1,5 (II)
Bicyclo(3,3,0)Okta-2,4-dien-1-yl(Cyclooctadien 1,5)Kobalt (III)
Zinntetraallyl (IV)

Abbildung 64a (siehe nächste Seite) zeigt das erhaltene Gaschromatogramm von Verbindung (III). Um eine eventuelle Zersetzung des "solutes" auf seinem Weg durch die Säule zu erkennen, wurde ein Massenspektrometer als Detektor benutzt. Bei der Gegenüberstellung der in der GC-MS-Kopplung sowie mit dem Direkteinlaß erhaltenen Massenspektren erhielten wir mit beiden Einlaßsystemen jeweils gleiche Fragmentionen, wie es für Verbindung (III) in Abbildungen 64b und c gezeigt ist (siehe folgende Seiten). Lediglich ihre Intensitäten sind im niedrigen Massenbereich wegen der thermischen Anregung im beheizten GC-MS-"interface" höher als im Direkteinlaß.

In Anbetracht dieser anfänglichen Erfahrungen halte ich eine erweiterte Anwendung der Glaskapillar-Gaschromatographie für die Untersuchung von anderen metallorganischen Verbindungen für möglich. Jedoch sollte man sich zunächst auf thermisch relativ stabile Vertreter wie z.B. auf die von Bönnemann [331] durch Cyclopentadienylgruppen stabilisierten kobaltorganischen Verbindungen konzentrieren.

Abbildung 64: GC-MS-Analyse einer metallorganischen Verbindung

a: Gaschromatogramm

Probe	: Bicyclo[3.3.0] Okta-2,4-dien-1yl(1,5-Cyclooctadien)-Kobalt
Säule	: 25 m Alkaliglas, HCl-, H_2O-, HF-behandelt, i.D. 0,27 mm
Stat. Phase	: SE 30 (Dimethylpolysiloxan), Filmdicke 100 nm
Temperaturen	: Einspritzblock 180 °C Säule 180 °C Detektor 190 °C
Trägergas	: Helium, 0,5 bar

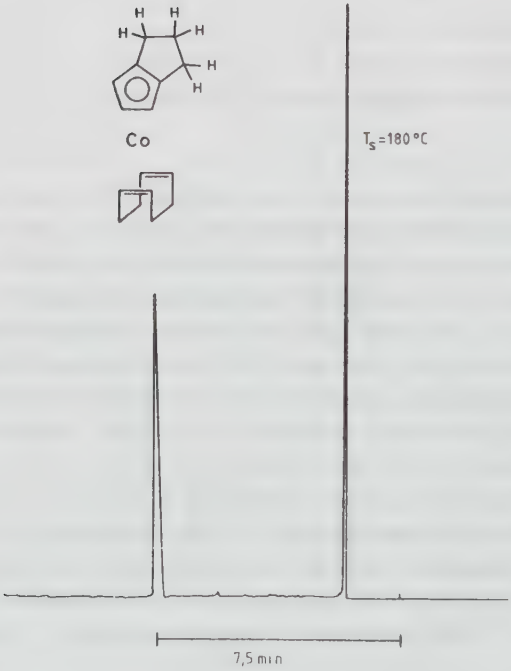
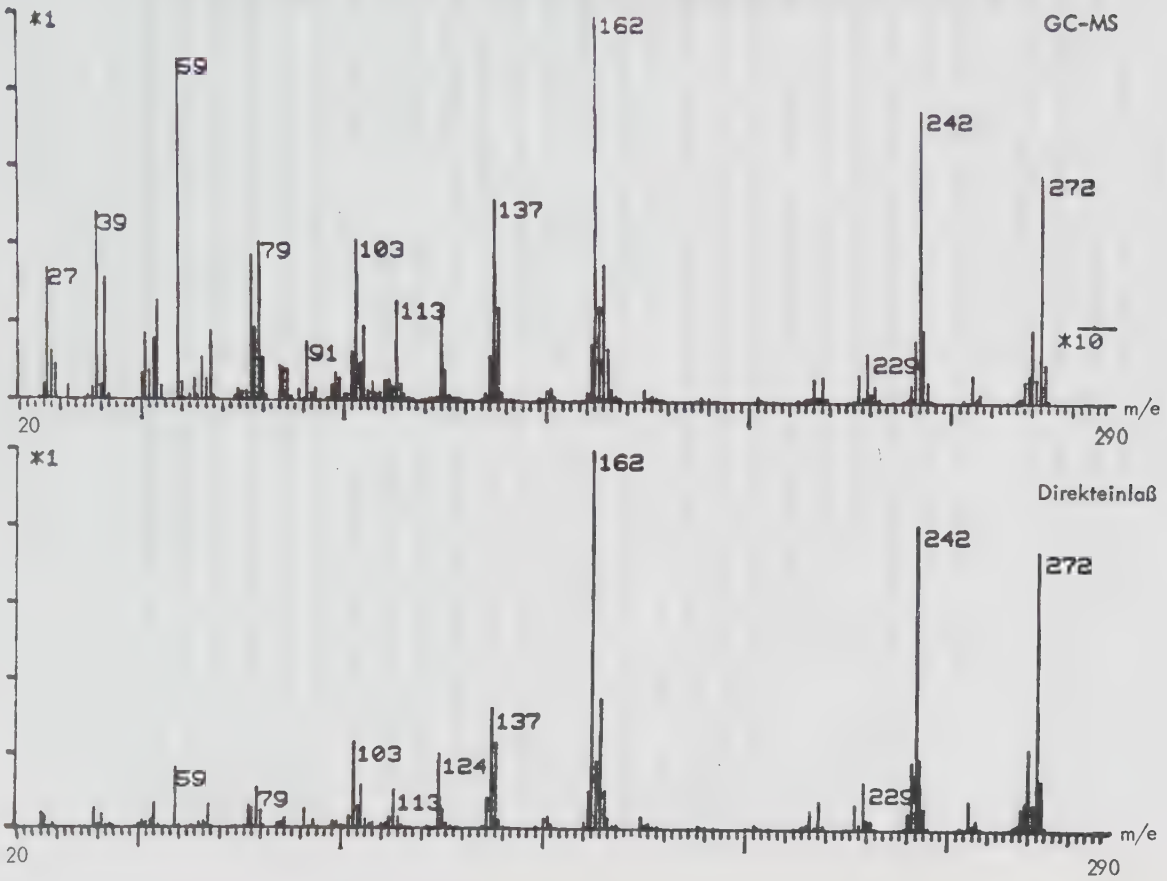


Abbildung 64 b: Vergleich der im Direkteinlaß und über die GC-MS-Kopplung erhaltenen Massenspektren von Bicyclo[3.3.0]Okta-2,4-dien-1yl(1,5-Cyclooctadien)-Kobalt



6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit habe ich folgende Schwerpunkte gesetzt:

6.1.) Entwicklung von temperaturstabilen Glaskapillaren mit weitgehend inerten Oberflächen sowohl bezüglich der zur Belegung verwendeten stationären Flüssigkeiten (zum großen Teil Polysiloxane) als auch bezüglich der zu eluierenden "solutes" unter Aufrechterhaltung eines hohen Trennvermögens (Kapitel 5.1.1. und 5.1.2.).

Durch eine Modifikation des am Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung entwickelten Verfahrens zur Herstellung von Glaskapillarsäulen [62] gelang es, die Zersetzung von Polysiloxanen im Temperaturbereich oberhalb von 240 °C stark herabzusetzen [100,109]. Hierzu entfernte ich die Metallhalogenide, die sich bei der 2-4 stündigen Ätzung der Alkaliglaskapillaren im offenen Durchfluß bei 450 °C gebildet hatten, mit Wasser (siehe Tabelle 16a). Nach einer Trocknung bei 300 °C im Stickstoffstrom erfolgte nach den Arbeiten von Schomburg et al. [208] eine weitere Ätzung der Kapillaren mit stark in Stickstoff verdünntem Fluorwasserstoff. Zugleich erwiesen sich die derart hergestellten und mit stationärer Flüssigkeit belegten Glaskapillaren gegenüber schwach bis mittelpolaren Substanzen als inert, so daß in vielen Fällen auf eine Desaktivierung mit temperaturempfindlichen Polyäthylenglykolen oder -derivaten verzichtet werden konnte. Im Vergleich zu den durch Hydrolyse von hochreinem Siliziumtetrachlorid hergestellten "fused silica"-Kapillarsäulen [16,288] zeigten derartig entalkalisierte Glaskapillarsäulen eine erheblich geringere Restaktivität gegenüber Aminen. In Ansätzen konnte ich außerdem zeigen [100], daß sich durch eine thermische Behandlung von Polysiloxanen auf der $HCl/H_2O/HF$ behandelten Glasoberfläche die Restaktivität weiter vermindern läßt (Tabelle 19, Kapitel 5.1.4.; Abbildungen 25, 26a und b, Anhang 2).

Generell erhielt ich mit der statischen Belegungsmethode nach Bouche und Verzele [153] höhere Bodenzahlen speziell für hochviskose Polysiloxane, die für die Hochtemperaturgaschromatographie schwerflüchtiger Verbindungen gern eingesetzt werden, als mit dem Quecksilberpfropfenverfahren nach Schomburg et al. [62] (vergleiche Tabelle 10, Anhang 2). Auf der anderen Seite ließ sich der unter Normalbedingungen kristalline und extrem temperaturstabile Polysulfonphenyläther Poly S 179 nur erfolgreich mit dem dynamischen Quecksilberpfropfenverfahren [62] auftragen.

6.2.) Praktische Beispiele zur Elution von schwerflüchtigen Verbindungen verschiedener Substanzklassen (Kapitel 5.1.3.).

Unter den aliphatischen Kohlenwasserstoffen gelang es mir, ein Fischer-Tropsch-Ruthenium-hartparaffin (Abbildung 52a, Anhang 2) bis einschließlich n-Pentahexacosan (MG 913) zu erfassen. Angesichts der Tatsache, daß verzweigte Paraffine unter sonst gleichen Bedingungen stets eine kürzere Retentionszeit als ihre Stammverbindungen aufweisen, konnte ich zwar noch den von Kovats et al.[30] synthetisierten, mehrfach verzweigten $C_{37}H_{176}$-Kohlenwasserstoff auf einer 3m langen Glaskapillarsäule eluieren. Eine Trennung von anderen Verbindungen mit ähnlichen Retentionszeiten war jedoch unter diesen Bedingungen nicht mehr möglich.

Unter den höhermolekularen, schwerflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen erwies sich ihre Konfiguration von entscheidendem Einfluß auf ihr gaschromatographisches Verhalten; Verbindungen mit räumlich kompakter Struktur ließen sich viel leichter als Verbindungen mit ausgedehnter planarer Struktur eluieren. So konnte ich unter etwa den gleichen GC-Bedingungen das planare Benzo(a)coronen (MG 350; Abbildung 16) und Oktaphenylcyclooctatetraen (MG 712; Abbildung 20) gaschromatographieren. Eine flüssigchromatographische Untersuchung der zuletzt genannten Verbindung scheiterte wegen ihrer zu geringen Löslichkeit in gebräuchlichen Eluentien.

Als hochmolekulare Ester erfaßte ich die im Bienenwachs vorkommenden Palmitinsäureester $H_3C-(CH_2)_{14}COO(CH_2)_n-CH_3$ mit n = 33, 35, 37, 39, 41 und 43 (Abbildung 24, Anhang 2). Das Molekulargewicht der zuletztgenannten Species beträgt 873. Im Butterfett konnte ich die Triglyceride bis zum Glycerintristearat (MG 897) gaschromatographieren, wobei noch eine Antrennung der gesättigten von den ungesättigten Vertretern gelang (Abbildung 22a und b, Anhang 2). Bislang wurde aber die von Karger[285] vertretene Lehrbuchmeinung in vielen Arbeitskreisen akzeptiert, daß mit der Gaschromatographie Verbindungen mit einem höheren Molekulargewicht als 300 Dalton im allgemeinen nicht mehr zugänglich sind.

Ferner untersuchte ich einseitig methylverethertete sowie underivatisierte homologe Polyethylenglykole als höhermolekulare Ether. Unter den einseitig derivatisierten Vertretern konnte ich Species mit maximal 13 CH_2CH_2-O - Einheiten (MG 604; Abbildung 28a und b, Anhang 2) bestimmen. Als underivatisiertes Polyethylenglykol gaschromatographierte ich ein kommerziell erhältliches Produkt mit einem mittlerem Molekulargewicht von 400, das auch als stationäre Flüssigkeit in der Gaschromatographie Verwendung findet (Abbildung 29, Anhang 2).

6.3.) Untersuchungen zur Totzeitbestimmung

Da sowohl zur Berechnung von Kovats-Indices als auch zur Ermittlung von relativen Nettoretentionszeiten die Kenntnis der exakten Totzeit t_m erforderlich ist, verglich ich die zwei am häufigsten benutzten Verfahren zur Totzeitbestimmung. So stimmten die durch Zumischen von quasi nicht retardierten Substanzen sowie nach Peterson und Hirsch [290] bzw. Haferkamp [291] berechneten t_m-Werte um so besser überein, je weniger die in der Berechnung berücksichtigten Homologen retardiert werden. Dagegen bewirken in den angeführten Rechenverfahren Homologe mit längeren Retentionszeiten als die der zu bestimmenden Verbindungen erheblich abweichende t_m-Werte (Tabellen 23a, 49a und 50a mit den Abbildungen 50 und 51, alle Anhang 2).

6.4.) Bestimmung von relativen Nettoretentionszeiten

Der Bestimmung von relativen Nettoretentionszeiten α von zu trennenden Verbindungen schenkte ich in Kapitel 5.2. eine große Aufmerksamkeit, da hohe α-Werte wesentlich zur chromatographischen Auflösung beitragen. Hierzu erprobte ich für gegebene Trennprobleme verschiedene stationäre Flüssigkeiten und variierte die Elutionstemperaturen systematisch (Tabellen 22, 23a, 25, 26, 29, 30, 32, 34-37, 39-41, 43-45 und 47; alle Anhang 2). Aus diesen α-Werten berechnete ich die Unterschiede $\Delta\Delta G$ zwischen den Freien Verdampfungsenthalpien ΔG der getrennten Species und spalteten diese Differenzbeträge noch einmal in ihre enthalpischen und entropischen Anteile auf (Tabellen 24a-c, 27a-c, 30a-c, 33a-c, 42a-c und 46a-c; alle Anhang 2). Es zeigte sich, daß der entropische Anteil (Ordinatenabschnitt in den Abbildungen 37, 44 und 49, alle Anhang 2) bei der Trennung von isomeren polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zum Teil eine deutliche Rolle spielt. Dabei bestätigte ich auch für schwerflüchtige "solutes" die thermodynamisch begründete Zunahme der Logarithmen der relativen Nettoretentionszeiten umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur. Diesen Sachverhalt nutzte ich für die Trennung von stereoisomeren Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen (Abbildungen 35c-f), von dreiringigen aromatischen Lactonen (Abbildung 40) sowie von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Abbildungen 45a-d) aus. Ferner beobachtete ich eine Abnahme der relativen Nettoretentionszeiten für Trennungen gleichen Typs (z.B. 1-Alkene/n-Alkane; aufeinanderfolgende Homologe) mit steigendem Molekulargewicht der "solutes" bis in den C-34 - Bereich (Tabelle 26, Anhang 2). Dieser Trend war von Kovats [30] in seiner Pionierpublikation bis n-Dodekan erkannt worden, während Jennings und Yabumoto [292] durch ihre kapillargaschromatographischen Arbeiten zu dem Schluß kamen, daß die relativen Nettoretentionszeiten von aufeinanderfolgenden Homologen generell unabhängig von ihrer C-Zahl sind.

Mit meinen Ergebnissen konnte ich zeigen, daß Kapillarsäulen nicht nur wegen ihrer erheblich höheren Bodenzahlen gepackten Säulen vorzuziehen sind, sondern auch wegen ihrer erheblich geringeren Massen an stationärer Flüssigkeit, wodurch die zu untersuchenden Verbindungen bei deutlich tieferen und zugleich schonenderen Temperaturen mit erhöhter Selektivität getrennt werden. Auf der anderen Seite wird die Trennung von Vielkomponentengemischen mit wachsendem Molekulargewicht der "solutes" aber immer problematischer, da die Anzahl der möglichen Isomeren rapide ansteigt, zugleich aber die Selektivität in Form der relativen Nettoretentionszeiten abnimmt und zusätzlich die Länge der Kapillarsäulen und damit die Anzahl der theoretischen Böden immer stärker limitiert werden. Dennoch erwies sich in der Analytik von Kohlenwasserstoffen die Glaskapillargaschromatographie der Hochdruckflüssigchromatographie bis zu einem Flüchtigkeitsbereich von ca. 500 °C der untersuchten Verbindungen als deutlich überlegen.

Ein weiterer Schwerpunkt lag in der Messung von relativen Nettoretentionszeiten und daraus abgeleiteten Größen als Maß für die Selektivität von stationären Flüssigkeiten für die Trennung von isomeren 4-6ringigen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Tabellen 39 - 47, Abbildungen 42 - 49), deren Bestimmung in der Spurenanalytik eine wichtige Bedeutung zukommt. Zu diesem Zweck überprüfte ich 20 verschiedene stationäre Flüssigkeiten. Davon erwiesen sich 8 als nicht genügend temperaturstabil und/oder blieben bei den anzuwendenden hohen Elutionstemperaturen auf verschieden modifizierten Glaskapillarinneroberflächenen nicht genügend haften. In Übereinstimmung mit den auf gepackten Säulen erzielten Ergebnissen von Hlozek und Gutwillinger [273] zählte hierzu auch die stationäre Flüssigkeit BBBT, die ich erstmals auf Glaskapillaren auftragen konnte.

Zusammenfassend muß man feststellen, daß die wichtige Trennung der beiden Benzpyrene weniger schwierig als die von (Benzo(b)-/-(c)fluoren, Chrysen/Triphenylen, Benzo(b)-/-(j)-/-(k)fluoranthen ist. Will man alle genannten Isomere trennen, so sind mindestens drei stationäre Flüssigkeiten von unterschiedlicher Polarität notwendig.

Unter den unpolaren Trennphasen zeigten die Polysiloxane SE 52 bzw. SE 54 ein allgemein gute PAK-Selektivität einschließlich der Trennung der Benzpyrene und eine sehr gute Temperaturstabilität bis ca. 300 °C (Abbildung 45 a - d, alle Anhang 2). Unter den schwach polaren stationären Flüssigkeiten gelangen auf den Polycarboransiloxanphasen Dexsil 400 und 410 befriedigende Trennungen der Benzofluorene sowie des Chrysens von Triphenylen (Abbildungen 42b, 46); auch verzeichnete ich mit diesen stationären Flüssigkeiten gegenüber den Methyl-/Phenylpolysiloxanphasen eine erheblich verbesserte Abtrennung der Stickstoffheterocyclen von ihren Stammverbindungen (Abbildungen 30a und b, Anhang 2).

Die drei erwähnten Benzofluoranthene wurden reproduzierbar am besten in dem schwach polaren Methyl-/Phenylpolysiloxan OV 61 aufgelöst. Vielversprechende Polysiloxane mit einem höheren Phenylgehalt erwiesen sich entweder als nicht genügend temperaturstabil (OV 17) oder konnten selbst mit der statischen Belegungsmethode nur in Ausnahmefällen auf verschieden modifizierten Glasoberflächen aufgetragen werden (OV 22, OV 25).

Die ausgesprochen polaren stationären Flüssigkeiten PPE 20 und Poly S 179 eigneten sich am besten für die Trennungen der kata-anellierten 4-Ring-Aromaten sowie der Isomeren Benzo(a)pyren/Perylen (Abbildungen 42c, 47, und 48). In dem zuletztgenannten Polysulfonphenyläther lösten sich n-Alkane selbst im Arbeitstemperaturbereich von 200 - 400 °C extrem schlecht, um in höheren Konzentrationen zu komplexen Mischungen für Indexbestimmungen einzelner Komponenten dotiert werden zu können.

6.5.) Überprüfung wichtiger Indexsysteme

In Kapitel 5.3.1. untersuchte ich zunächst verschiedene Indexsysteme auf Linearität. Ich stellte fest, daß sowohl unter Zugrundelegung der Totzeitbestimmmung durch Methandosierung als auch rechnerisch nach Peterson und Hirsch[290] bzw. Haferkamp[291] die Logarithmen der Nettoretentionszeiten in signifikanter Weise nicht linear von der C-Zahl der n-Alkane bis einschließlich n-Tetratetracontan abhängen (Tabellen 48b, 49b, 50b mit den Abbildungen 50 und 51b; alle Anhang 2). Dieser Sachverhalt war bislang nur bis in den C-20 - Bereich beobachtet worden. Will man dennoch die Indices nach Kovats[30] von interessierenden Verbindungen bestimmen, so sollten

- Kovats-Indices nur für Verbindungen mit k´-Werten $\geq$ 1 erstellt werden,
- die Interpolationsintervalle nicht größer als 3 C-Zahlen sein und
- Extrapolationen über den Bereich der zugemischten Referenzverbindungen hinaus unterbleiben.

Ferner bemerkte ich bei der linearen Temperaturprogrammierung von höhermolekularen homologen n-Alkanen, Fettsäuremethylestern und Poly-p-Phenyläthern[190] verhältnißmäßig hohe Abweichungen von einem linearen Zusammenhang zwischen den Retentionszeiten der "solutes" und ihren C- bzw. Ringzahlen (Abbildungen 52c - 56 mit den Tabellen 51 - 53, 55, Anhang 2). Entsprechende Hinweise für höhermolekulare Homologe waren meines Wissens bislang nur für n-Alkane von Van und Biemann[319] mit gepackten Säulen von relativ geringem Trennvermögen publiziert worden. In der vergleichenden Tabelle 54 (Abschnitt 5.3.1.2.) kommt deutlich zum Ausdruck, daß die Diskrepanzen zwischen den Soll- und Ist-Werten bei der logarithmischen Interpolation nach Kovats erheblich geringer als bei der linearen Interpolation zwischen den in Temperaturprogrammen gemessenen Retentionszeiten ausfallen. Bezüglich des von Lee et

al.[105] vorgeschlagenen Indexsystems für die temperaturprogrammierte Indexbestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachtete ich, daß die als Kalibrierungspunkte herangezogenen Verbindungen Naphthalin, Phenanthren, Chrysen und Anthanthren nicht in äquidistanten Abständen eluiert werden.

6.6.) Messung von Kovats-Indices von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Wegen der zuvor geschilderten Schwierigkeiten, die in der Literatur zum Teil bestätigt werden, beschränkte ich mich in Abschnitt 5.3.2. auf die Messung von Indexwerten von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen unter isothermen Bedingungen (Tabellen 56 - 64 mit den Abbildungen 57, und 59, alle Anhang 2). Dabei ergaben sich für die praktische Verwendung der Indices mehrere Schwierigkeiten:

a) Die Indices der Polycyclen erweisen sich speziell auf den polaren stationären Phasen als sehr stark temperaturabhängig und können bei einer Temperaturerhöhung von 10 °C bis zu 60 Indexeinheiten ansteigen, da sich ihre Freien Verdampfungsenthalpien ganz anders als die der zur Kalibrierung verwendeten n-Alkane verhalten. Hiermit deutet sich die Problematik der Erstellung von Zusammenhängen zwischen Kovats-Indices und der Struktur von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen an, da solche Korrelationen exakt jeweils nur für eine Elutionstemperatur gelten.

b) es ist außerordentlich schwierig, die Indices reproduzierbar, d.h. auf verschiedenen Säulen mit derselben stationären Phase in gleichwertigen Geräten (Tabellen 56a und b) und erst recht in verschiedenen Laboratorien (siehe Tabelle 58) zu messen. Infolgedessen bedarf es für eine interlaboratorische Verwendung von Indices von PAKs noch erheblicher Fortschritte in der reproduzierbaren Herstellung von Glaskapillarsäulen.

6.7.) GC-MS-Untersuchungen von Steinkohlenteer.

Insgesamt konnte ich ca. 140 Verbindungen als Steinkohlenteerkomponenten zuordnen (Tabelle 70, Anhang 2), von denen die meisten bekannt und von Lang und Eigen[324] aufgelistet worden sind. Neben diesen bekannten Vertretern charakterisierte ich mehr als zwanzig bislang im Steinkohlenteer unbekannte, zumeist heterosubstituierte Polycyclen (Tabelle 71, Kapitel 5.4.). Da sich aber im allgemeinen die unter GC-MS-Bedingungen erhaltenen Massenspektren von Isomeren polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten untereinander nicht unterscheiden, gelang mir nur in wenigen Fällen eine eindeutige Zuordnung. So bestimmte ich Azulen als nicht benzoiden Aromaten, sowie 9,10-Di-

methylanthracen durch Retentionszeitvergleiche auf hochauflösenden Glaskapillarsäulen, die mit mehreren stationären Phasen unterschiedlicher Polarität belegt worden waren. Den erstmaligen Nachweis des perikondensierten Schwefelheterocyclus Thiopheno(d,e,f)phenanthren im Steinkohlenteer sicherte ich sowohl durch massenspektroskopische Daten als auch UV-spektroskopisch nach einer mikropräparativen Aufarbeitung ab.

6.8.) Einige Experimente zur Elution von metallorganischen Verbindungen.

Anhand von GC-MS-Kopplungsversuchen konnte ich zeigen, daß sich ausgewählte, thermisch stabile Verbindungen dieser Art unzersetzt eluieren lassen (Kapitel 5.5.).

Literaturverzeichnis

1) M. Tswett, Proc. Warsaw Soc. Nat. Sci. Biol. Sect. XIV minute No. 6 (1903)
2) M. Tswett, Ber. deutsch. bot. Ges. 24 (1906) 313
3) J.F.K. Huber, J. Chromatogr. Sci. 7 (1969) 109
4) I. Halaz, J. Sebestian, Angew. Chem. 81 (1969) 464
5) J.J. Kirkland, J.J. De Stefano, J. Chromatogr. Sci 8 (1970) 309
6) A.T. James, A.J.P. Martin, J. Biochem. 50 (1952) 679
7) E.F.G. Herington in "Vapour Phase Chromatography", Eds. D.H. Desty, C.L.A. Harbourn, Butterworths Scientific Publications, London 1957, p. 5
8) Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, American Petroleum Institute, Res. Proj. 44
9) D.R. Stull, Industr. Eng. Chem. Industr. 39 (1947) 517
10) J.G. Pierotti, C.H. Deal, E.L. Derr, P.E. Porter, JACS 78 (1956) 2989
11) M.J.E. Golay in Gas Chromatography, Eds. V.J. Coates, H.J. Noebels, I.S. Fagerson, Academic Press, New York 1958 p. 1
12) M.J.E. Golay in Gas Chromatography, Ed. D.H. Desty, Butterworths Scientific Publications, London 1958, p. 36
13) D.H. Desty, A. Goldup, in Gas Chromatography, Ed. R.P.W. Scott Butterworths, London 1960, p. 162
14) D.H. Desty, A. Goldup, W.T. Swanton in Gas Chromatography, Eds. N. Brenner, J.E. Callen, M.D. Weiss, Academic Press, New York, London 1962, p. 105
15) R.P.W. Scott, G.S.F. Hazeldean in Gas Chromatography, Ed. R.P.W. Scott, Butterworths, London 1960, p. 144
16) R.D. Dandenau, E.H. Zerenner, J. High Resolution Chromatogr. 2 (1979) 351
17) J.W. Cook, C.L. Hewett, I. Hieger, J. Chem. Soc. 135 (1933) 395
18) Tracor and Jitco, Survey of Compounds which have been tested for Cancerogenic Activities, U.S. Health Publication No. 149, J.F. Thomson and Company, Rockwell, Md. 1961-67
19) A. Liberti, G.P. Cartoni, V. Cantuti, J. Chromatogr. 15 (1964) 141
20) V. Cantuti, G.P. Cartoni, A. Liberti, A.G. Torri, J. Chromatogr. 17 (1965) 60
21) N. Basili, C. Bordonali, C. Patimo, Annal. di Chmica 54 (1964) 1081
22) M. Novotny in Gas Chromatogrphy, Eds. S.G. Perry, E.R. Adlard, Applied Science Publishers Ltd 1973 p. 25
23) M. Novotny, M.L. Lee, K.D. Bartle, J. Chrom. Sci. 12 (1974) 606

24) M.L. Lee, M. Novotny, K.D. Bartle, Anal. Chem. 47 (1975) 540
25) M. Novotny, M.L. Lee, Chow-Eng Low, A. Raymond, Anal. Chem. 48 (1975) 24
26) M.L. Lee, M. Novotny, K.D. Bartle, Anal. Chem. 48 (1976) 405
27) M.L. Lee, M. Novotny, K.D. Bartle, Anal. Chem. 48 (1976) 1566
28) F.I. Onuska, A.E. Wolkoff, M.E. Comba, R.H. Larose, M. Novotny, M.L. Lee, Anal. Lett. 9 (1976) 451
29) G. Grimmer, A. Hildebrandt, H. Böhnke, Erdöl u. Kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie 25 (1972) 531
30) E. Kovats, Helv. Chim. Acta 41 (1958) 1915
31) R.E. Schaad, Chromatogr. Rev. 13 (1970) 61
32) A.A. Herod, R.G. James, J. Inst. Fuel (1978) 164
33) Verein Deutscher Ingenieure, Fachdokumentation der Luft, Bibliographie 1975-79, Verlag VDI GmbH, Düsseldorf 1979
34) F. Dupire, Z. Anal. Chem. 190 (1959) 317
35) A.J. Solo, S.W. Pelletier, Anal. Chem. 35 (1963) 1584
36) J.Q. Walker, D.L. Ahlberg, Anal. Chem. 35 (1963) 2028
37) F.J. Kabot, L.S. Ettre, Anal. Chem. 36 (1964) 250
38) G. Alberini, V. Cantuti, G.P. Cartoni in Sixth International Symposium on Gas Chromatography, Ed. A.B. Littlewood, Inst. of Petroleum 1966, paper 17
39) E. Proksch, Österr. Chemiker Ztg. 67 (1966) 105
40) B.B. Chakraborty, R. Long, Environm. Sci. and Technol. 1 (1967) 828
41) N. Carugno, S. Rossi, J. Gas Chromatogr. 5 (1967) 103
42) J. Oro, J. Han, J. Gas Chromatogr. 5 (1967) 480
43) J. Oro, J. Han, A. Zlatkis, Anal. Chem. 39 (1967) 27
44) D.W. Grant, J. Gas Chromatogr. 6 (1968) 18
45) J.H. Beeson, R.E. Pescar, Anal. Chem. 41 (1969) 1678
46) T.H. Gouw, I.M. Whittemore, R.E. Jentoft, Anal. Chem. 42 (1970) 1394
47) C. Vidal-Madjar, J. Ganansia, G. Guichon in Gas Chromatography, Ed. R. Stock, Inst. Petroleum (1970) 20
48) T.D. Searl, F.J. Cassidy, W.H. King, R.A. Brown, Anal. Chem. 42 (1970) 954
49) J. Mostecky, M. Popl, J. Kriz, Anal. Chem. 42 (1970) 1132
50) K. Bhatia, Anal. Chem. 43 (1971) 609
51) M.S. Vigdergauz, R.V. Vigalok, Neftechimiya 11 (1971) 141
52) K. Grob, G. Grob. J. Chromatogr. 62 (1971) 1
53) H.P. Burchfield, R.J. Wheeler, J.B. Bernos Anal. Chem. 43 (1971) 1976

54) H.D. Sauerland, M. Zander, Erdöl u. Kohle - Erdgas - Petrochem. vereinigt mit Brennstoffchem. 25 (1972) 526
55) D.A. Lane, H.K. Moe, M. Katz, Anal. Chem. 45 (1973) 1776
56) D. Brocco, A. Cimmino, M. Possanzini, J. Chromatogr. 84 (1973) 371
57) R.C. Lao, R.S. Thomas, H. Oja, L. Dubois, Anal. Chem. 45 (1973) 908
58) K. Grob, Chemistry and Industry (1973) 248
59) L.I. Mariich, Zh. K. Lenkevich, Zhurnal Analiticheskoi Khimii 28 (1973) 163
60) W.A. Aue, C.R. Hastings, K.O. Gerhardt, J. Chromatogr. 99 (1974) 45
61) R.G. Mathews, R.D. Schwartz, C.D. Pfaffenberger, Shen-Nan Lin, E.C. Horning, J. Chromatogr. 99 (1974) 51
62) G. Schomburg, H. Husmann, F. Weeke, J. Chromatogr. 99 (1974) 63
63) H.J. Jaeggi in K. Grob "Heutige Grenzen der Gaschromatographie" Chromatographia 7 (1974) 94
64) T. Doran, N.G. Mc Taggart, J. Chromatogr. Sci. (1974) 715
65) A. Herlan, Erdöl u. Kohle - Erdgas - vereinigt mit Brennstoffchem. 27 (1974) 138
66) L. Sojak, L. Barnoky, Ropa A Uhlie 16 (1974)
67) H.P. Burchfield, E.E. Green, R.J. Wheeler, St.M. Billedeau, J. Chromatogr. 99 (1974) 697
68) I. Eyem, Chromatographia 8 (1975) 456
69) E.J. Gallegos, Anal. Chem. 47 (1975) 1150
70) R.C. Lao, R.S. Thomas, J.L. Monkman, J. Chromatogr. 112 (1975) 681
71) G.M. Janini, K. Johnston, W.L. Zielinski Jr., Anal. Chem. 47 (1975) 670
72) U. Rapp, U. Schröder, H. Elmenhorst, Chromatographia 8 (1975) 474
73) W.H. Griest, H. Kubota, M.R. Guerini, Anal. Lett. 8 (1975) 949
74) K. Grob, K. Grob Jr., G. Grob, J. Chromatogr. 106 (1975) 299
75) G. Grimmer, H. Böhnke, A. Hildebrandt, Z. Anal. Chem. 279 (1976) 139
76) G.M. Janini, G.M. Muschik, J.A. Schroer, W.L. Zielinski Jr. Anal. Chem. 48 (1976) 809
77) G.M. Janini, G.M. Muschik, J.A. Schroer, W.L. Zielinski Jr. Anal. Chem. 48 (1976) 1879
78) M.L. Lee, R.A. Hites, Anal. Chem. 48 (1976) 1890
79) J.S. Warner, Anal. Chem. 48 (1976) 578
80) F. Riedo, D. Fritz, G. Tarjan, E. sz. Kovats, J. Chromatogr. 126 (1976) 63
81) F.I. Onuska, M.E. Comba, J. Chromatogr. 126 (1976) 133
82) E.Winkler, A. Bichele, O. Müller, J. Chromatogr. 138 (1977) 151
83) F.I. Onuska, M.E. Comba, T. Bistricki, R.J. Wilkonson, J. Chromatogr. 142 (1977) 117
84) K. Grob Jr., K. Grob, Chromatographia, 10 (1977) 250

85) A. Björseth, Anal. Chim. Acta 94 (1977) 21
86) H.D. Sauerland, J. Stadelhofer, R. Thoms, M. Zander, Erdöl u. Kohle - Erdgas - Petrochem. vereinigt mit Brennstoffchem. 30 (1977) 215
87) H. Borwitzky, D. Henneberg, G. Schomburg, H.D. Sauerland, M. Zander Erdöl u. Kohle - Erdgas - Petrochem. vereinigt mit Brennstoffchem. 30 (1977) 370
88) V. Deaconeasa, T. Constantinescu, S. Trestianu Revista De Chimie 28 (1977) 777
89) L.S. Lysysuk, A.N. Korol, Chromatographia 10 (1977) 712
90) F.W. Karasek, D.W. Denney, K.W. Chan, R.E. Clement, Anal. Chem. 50 (1978) 82
91) D.W. Grant, M.G. Hollis, J. Chromatogr. 158 (1978) 3
92) R. Hayatsu, R.E. Winans, R.G. Scott, L.P. Moore, M.H. Studier Fuel 57 (1978) 541
93) L. Blomberg, Th. Wännmann, J. Chromatogr. 148 (1978) 379
94) L. Blomberg, J. Buiyten, J. Gawdzik, Th. Wännmann, Chromatographia 11 (1978) 521
95) W. Giger, Ch. Schaffner, Anal. Chem. 50 (1978) 243
96) K. Tesarik, J. Frycka, S. Ghyczy, J. Chromatogr. 148 (1978) 223
97) G. Schomburg, R. Dielmann, H. Borwitzky, H. Husmann J. Chromatogr. 167 (1978) 337
98) C.D. Briggs, S.J.A. Hawthorne, Proc. Anal. Div. Chem. Soc. 15 (1978) 181
99) E. Wauters, P. Sandra, M. Verzele, J. Chromatogr. 170 (1979) 125
100) H. Borwitzky, G. Schomburg, J. Chromatogr. 170 (1979) 99
101) A. Björseth, G. Eklund, J. High Resol. Chromatogr. 2 (1979) 22
102) A. Björseth, G. Eklund, Anal. Chimia Acta, 105 (1979) 119
103) H. Beernaert, J. Chromatogr. 173 (1979) 109
104) J.M. Mutton, J. Chromatogr. 172 (1979) 438
105) M.L. Lee, D.L. Vassilaros, C.M. White, M. Novotny, Anal. Chem. 51 (1979) 768
106) W. Engelwald, L. Wennrich, E. Ritter, J. Chromatogr. 174 (1979) 315
107) L. Blomberg, Th. Wännmann, J. Chromatogr. 168 (1979) 81
108) A. Radecki, H. Lamparczyk, R. Kaliszan, Chromatographia 12 (1979) 595
109) G. Schomburg, H. Husmann, H. Borwitzky, Chromatographia 12 (1979) 651
110) L. Blomberg, Th. Wännmann, J. Chromatogr. 186 (1979) 159
111) W.L. Zielinski Jr., G.M. Janini, J. Chromatogr. 186 (1979) 237
112) E.V. Kalashnikova, A.V. Kiselev, R.S. Petrova, K.D. Shcherbakova, D.P Poshkus, Chromatographia, 12 (1979) 799
113) F. Janssen, Anal. Chem. 51 (1979) 2003

114) M.L. Lee, D.L. Vassilaros, W.S. Pipkin, W.L. Sorensen
Nat. Bureau Standards, Spec. Publication 519
115) J. Sevcik, J. High Resolution Chromatogr. 3 (1980) 25
116) M. Novotny, R. Kump, F. Merli, L.J. Todd, Anal. Chem. 52 (1980) 401
117) D. De Vault, JACS 65 (1943) 532
118) J.C. Giddings, Dynamics of Chromatography, Part 1, Marcel Dekker Inc.
New York 1965
119) J.J. van Deemter, F.J. Zuiderweg, A. Klinkenberg,
Chem. Engng. Sci., 5 (1956) 271
120) J.W. Westhaver, J. Res. Nat. Bureau Stand., 38 (1947) 169
121) G. Taylor, Proc. Roy. Soc. A 219 (1953) 186
122) C.A. Cramers, F.A. Wijnheymer, J.A. Rijks,
J. High Resol. Chromatogr. 2 (1979) 329
123) F.A. Brunner, G.P. Cartoni, Anal. Chem. 36 (1964) 1522
124) G. Schomburg, nach Arbeiten mit H. Husmann, F. Weeke, H. Borwitzky,
H. Behlau, J. High Resol. Chromatogr. 2 (1979) 461
125) H. Hoch, V. Pacakova, Collect. Czechoslowak. Comm. 40 (1975) 519
126) J.C. Sternberg in Advances in Chromatogr., Eds. C. Giddings, R. Keller
2 (1966) 205
127) R.E. Kaiser, Chromatographia 7 (1974) 688
128) G. Schomburg, H. Husmann, Chromatographia 2 (1969) 11
129) R.E. Kaiser, Chromatographia 9 (1976) 337
130) G. Guichon, Chromatographia 11 (1978) 249
131) T.W. Smuts, T.S. Buys, K. de Clerk, T.G. du Troit
J. High Resolution Chromatogr. 1 (1978) 41
132) ibidem 2 (1979) 456
133) A.J.P. Martin, R.L.M. Synge, Biochem. J. 35 (1941) 1358
134) K. Grob Jr., H.P. Neukom, J. High Resol. Chromatogr. 2 (1979) 15
135) D.H. Desty, A. Goldup, B.H. Whyman, J. Inst. Petrol. 45 (1959) 287
136) R. Llewelyn, D. Little John, B.H. Whyman,
Pittsburgh Conference on Anal. Chem. and Appl. Spectroscopy (1966)
137) J.T. Watson, K. Bieman, Ananl. Chem. 37 (1965) 844
138) D. Henneberg, U. Henrichs, G. Schomburg, Chromatographia 8 (1975) 449
139) F.W. Hatch, M.E. Parrish, Anal. CHem. 50 (1979) 1164
140) A.S. Said, J. High Resol. Chromatogr. 2 (1979) 193
141) J.H. Purnell, J. Chem. Soc. (1960) 1268
142) J.H. Knox, J. Chem. Soc. (1961) 433
143) A.S. Said, J. Gas Chromatogr. 2 (1964) 60
144) A.S. Said, J. Separation Sci. and Technol. 13 (1978) 647
145) J.F. Freyer, H.W. Habgood, W.E. Harris, Anal. Chem. 33 (1961) 1513

146) R. Kaiser, Z. Anal. Chem. 189 (1962) 1
147) L.S. Ettre, Chromatographia 3 (1975) 291
148) R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase II, 2. Ausgabe, Bibliographisches Institut Mannheim 1966, p. 67
149) A.B. Littlewood, C.S.G. Phillips, D.T. Price, J. Chem. Soc. 1955 1480
150) H. Purnell, Gas Chromatography, J. Wiley and Sons Inc. New York London 1962
151) A.B. Littlewood, Gas Chromatography, 2nd ed. Academic Press, New York, London, 1970
152) A. Venema, C.G.J. v.d. Veen, H. v.d. Steege J. High Resolution Chromatogr. 2 (1979) 405
153) J. Bouche, M. Verzele, J. Gas Chromatogr. 6 (1968) 501
154) A. Kwantes, C.W.A. Rijnders, in Gas Chromatography, Ed. D.H. Desty Butterworths, London 1958, p. 125
155) G.A. Huber, E.s.z. Kovats, Anal. Chem. 45 (1973) 1155
156) I. Halasz, G. Schreyer, Z. Anal. Chem. 181 (1961) 1513
157) D.C. Locke, Advances in Chromatography, 14 Eds. J.C. Giddings, E. Grushka, Marcel Dekker, New York 1976
158) M.B. Evans, J.F. Smith, J. Chromatogr. 6 (1961) 293
159) D.W. Grant, G.A. Vaughan, J. Appl. Chem. 6 (1956) 145
160) H. Kopp, Ann. d. Chem. u. Pharm. 96 (1855) 1
161) L. Rohrschneider, Chromatographia 2 (1969) 437
162)) G. Dielmann, Dissertation Universität Bochum 1976
163) F.J. Heeg, R. Zinburg, H.J. Neu, K. Ballschmitter Chromatographia 12 (1979) 451
164) F.J. Heeg, R. Zinburg, H.J. Neu, K. Ballschmitter, Chromatographia 12 (1979) 790
165) J. Takacs, P. Rajcsanyi, L. Kaplar, I. Olacsi, J. Chromatogr. 41 (43869) 19
166) J. Takacs, M. Rockenbauer, I. Olacsi, J. Chromatogr. 42 (1969) 19
167) S. Rang, K. Kuningas, A. Orav, O. Eisen, J. Chromatogr. 128 (1976) 53
168) G.D. Mitra, N.C. Saha, Chromatographia 6 (1973) 93
169) R.A. Hively, R.E. Hinton, J. Gas Chromatogr. 6 (1968) 203
170) M. Randic, JACS 97 (1975) 6609
171) G. Schomburg, D. Henneberg, Z. Anal. Chem. 236 (1968) 279
172) H. van den Dool, P. Dec. Kratz, J. Chromatogr. 11 (1963)
173) G. Guichon, Anal. Chem. 36 (1964) 661
174) W.E. Harris, H.W. Habgood, Programmed Temperature Gas Chromatography, J. Wiley and Sons, Inc. New York, London, Sidney, 1966,p. 162
175) D.H. Desty, J.N. Haresnape, B.H.F. Whyman, Anal. Chem. 32 (1960) 302

176) D.H. Desty, A.A. Douglas, J. Chromatogr. 142 (1977) 39
177) G. Du Plessis, P. Torline, N. Kozma, Chromatographia 10 (1977) 624
178) A. Janik, J. Chromatogr. Sci. 14 (1976) 589
179) F. Farre - Ruis, J. Henniker, G. Guichon, Nature 180 (1802) 64
180) G.A.F.M. Rutten, J.A. Luyten, J. Chromatogr. 74 (1812) 177
181) G. Alexander, G.A.F.M. Rutten, J. Chromatogr. 99 (1974) 81
182) J. Simon, L. Szepesy, J. Chromatogr. 119 (1816) 645
183) W.A. Zisman, Ind. Eng. Chem. 55 (1963) 18
184) R.N. Wenzel, Ind. Eng. Chem. 28 (1936) 988
185) I. Halasz, C. Horvath, Nature 197 (1963) 71
186) I. Halasz, C. Horvath, Anal. Chem. 35 (1963) 499
187) R.E. Kaiser, Chromatographia 1 (1968) 34
188) A.L. German, E.C. Horning, J. Chromatogr. Sci. 11 (1973) 76
189) E.C. Horning, M.G. Horning, J. Szafranek, P. van Hout, A.L. German, J.P. Thenot, C.D. Pfaffenberger, J. Chromatogr. 91 (1974) 367
190) P. van Hout, J. Szafranek, C.D. Pfaffenberger, E.C. Horning, J. Chromatogr. 99 (1974) 367
191) D.A. Cronin, J. Chromatogr. 101 (1974) 271
192) G.C. Goretti, G. Nota, A. Liberti, Chromatographia 8 (1975) 486
193) Ch. Watanabe, H. Tomita, J. Chromatogr. Sci. 13 (1975) 123
194) R.S. Deelder, J.J.M. Ramaekers, J.H.M. van den Berg, M.L. Wetzels J. Chromatogr. 119 (1976) 99
195) J.J. Franken, G.A.F.M. Rutten, J.A. Rijks, J. Chromatogr. 126 (1976) 117
196) E. Schulte, Chromatographia 9 (1976) 315
197) K. Grob, G. Grob, J. Chromatogr. 125 (1976) 471
198) C.A. Cramers, E.A. Vermeer, J.J. Franken, Chromatographia 10 (1977) 412
199) P. Torline, M. Schnautz, J. High Resol. Chromatogr. 1 (1978) 301
200) P. Sandra, M. Verstappe, M. Verzele, Chromatographia 11 (1978) 223
201) H.T. Badings, J.J.G. van der Pol, J.G. Wassink J. High Resol. Chromatogr. 2 (1979) 297
202) G.A.F.M. Rutten, R.C.M. de Nijs, J.J. Franken, R.P.M. Dooper, J.A. Rijks J. High Resol. Chromatogr. 2 (1979) 447
203) K. Tesarik, M. Novotny in Gas Chromatographie 1968 (Ed. H.G. Struppe) Akademie Verlag, Berlin (1968) p. 575
204) M.G. Britton, Angew. Chem. 88 (1976) 365
205) G. Alexander, T. Garzo, G. Palyi, J. Chromatogr. 91 (1974) 25
206) J.L. Marshall, D.A. Parker, J. Chromatogr. 122 (1976) 425
207) J. Krupcik, M. Kristin, M. Valchoricova, S. Janiga J. Chromatogr. 126 (1976) 147
208) G. Schomburg, H. Husmann, F. Weeke, Chromatographia 10 (1977) 580

209) J.L. Marshall, D.A. Parker, Chromatographia 11 (1978) 526
210) J.L. Marshall, M.W. Sanderson, Chromatographia 12 (1979) 782
211) A. Sendt in Advances in Glas Technology, Plenum Press, New York, 1962 p. 307; zitiert nach J. Franken et al., J. Chromatogr. 126 117
212) A.V. Kiselev, K.D. Schtscherbakova in Gas Chromatographie 1961 (Ed. M. Schröter, K. Metzner) Akademie Verlag Berlin 1962, p. 207 und 241
213) S.P. Ihdanov, V.I. Kalmanovskii, A.V. Kiselev, M.M. Fiks, Y.I. Yashin Russ. J. Phys. Chem. 36 (1962) 595
214) E.L. Ilkova, E.A. Mistryukov, Chromatographia 4 (1971) 77
215) Kunio Hirota, Yoshinori Takata, Yoshigiro Arikawa, Tohachi Yoshihara, Hiromi Akimori, Bunseki Kogaku 23 (1974) 1194; zitiert nach Gas Chromatography Literature and Abstracts 8 (1975) No. 1909
216) K. Grob, G. Grob, K. Grob Jr., Chromatographia 10 (1977) 181
217) R.A. Heckman, Ch.R. Green, F.W. Best, Anal. Chem. 50 (1978) 2157
218) E.A. Mistryukov, R.V. Golovnya, A.L. Samusenko, J. Chromatogr. 148 (1978) 490
219) F.I. Onuska, M. Comba, J. High Resol. Chromatogr. 1 (1978) 209
220) F.I. Onuska, B.K. Afghan, R.J. Wilkonson, J. Chromatogr. 158 (1978) 83
221) M.L. Lee, D.L. Vassilaros, Anal. Lett. 12 (1979) 191
222) K. Grob, G. Grob, K. Grob Jr., J. High Resol. Chromatogr. 2 (1979) 31
223) M. Mohnke, W. Saffert in Gas Chromatographie 1962 (Ed. M. van Swaay), London, Butterworths 1962, p. 216
224) K. Grob, Helv. Chim. Acta 48 (1965) 1362
225) J.D. Schieke, N.R. Comins, V. Pretorius, J. Chromatogr. 132 (1977) 97
226) J.D. Schieke, V. Pretorius, J. Chromatogr. 132 (1977) 217, 232
227) P. Sandra, M. Verzele Chromatographia 10 (1977) 419
228) P. Sandra, M. Verstappe, M. Verzele, J. High Resol. Chromatogr. 1 (1978) 28
229) D.A. Cronin, J. Chromatogr. 97 (1974) 263
230) W.A. Aue, D.R. Yonker, J. Chromatogr. 88 (1974) 7
231) M. Novotny, K. Tesarik, Chromatographia 1 (1968) 332
232) M. Novotny, K.D. Bartle, Chromatographia 3 (1970) 272
233) M. Novotny, K. Grohmann, J. Chromatogr. 34 (1973) 167
234) K.D. Bartle, M. Novotny, J. Chromatogr. 94 (1974) 35
235) Th. Welsch, W. Englewald, Ch. Klaucke, Chromatographia 10 (1977) 22
236) H.T. Badings, J.G. Wassink, J. High Resol. Chromatogr. 3 (1979) 21
237) K. Grob, G. Grob, J. High Resol. Chromatogr. 3 (1980) 197
238) M.P. Maskarinec, T. Delrien, Anal. Chem. 52 (1980) 588

239) G. Schomburg, H. Husmann, H. Behlau, Chromatographia 13 (1980) 231
240) M. Godefroot, M. van Roedenbosch, M. Verstappe, P. Sandra, M. Verzele
J. High Resol. Chromatogr. 3 (1980) 337
241) W. Averill in Gas Chromatography 1961, Eds. N. Brenner, J.E. Callen
M.D. Weiss, Academic Press, New York, London 1962, p. 1
242) W. Averill, 16th Pittsburgh Conf. on Anal. Chem. a. Appl. Spectr. 1965
zitiert nach T.R. Mon, R.R. Forrey, R. Teranishi,
J. Gas Chromatogr. 5 (1967) 497
243) L.D. Metcalf, R.J. Martin, Anal. Chem. 39 (1967) 1204
244) K. Grob, Helv. Chim. Acta 51 (1968) 718
245) E.J. Malec, J. Chromatogr. Sci. 9 (1971) 318
246) R. Kaiser, R. Rieder, Chromatographia (1975) 491
247) A.L. Gordon, P.J. Taylor, F.W. Harris, J. Chromatogr. Sci. 14 (1976) 428
248) J.J. Franken R.C.M. De Nijs, F.L. Schulting,
J. Chromatogr. 144 (1977) 253
249) R.F. Arrendale, L.B. Smith, L.B. Rogers,
J. High Resol. Chromatogr. 3 (1980) 115
250) M. Verzele, P. Sandra, J. Chromatogr. 158 (1978) 111
251) G. Dijkstra, J. de Goey in Gas Chromatography 1958 (Ed. D.H. Desty)
Butterworths, London 1958, p. 56
252) R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, Band 2, Bibliographisches
Institut Mannheim, 3. Auflage (1975)
253) K.D. Bartle, ANal. Chem. 45 (1973) 1831
254) L. Blomberg, J. Chromatogr. 138 (1977) 7
255) E.L. Ilkova, E.A. Mistruykov, J. Chromatogr. Sci. 9 (1971) 569
256) W.G. Jennings, K. Yabumata, R.H. Wohleb, J. Chromatogr. Sci. 12 (1974) 344
257) C. Madani, E.M. Chambaz, M. Rigaud, J. Durand, P. Cherbroux
J. Chromatogr. 126 (1976) 161
258) C. Madani, E.M. Chambaz, Chromatographia 11 (1978) 725
259) C.R. Hastings, J.M. Augl, Sh. Kapila, W.A. Aue
J. Chromatogr. 87 (1973) 49
260) D. Henneberg, U. Henrichs, H. Husmann, G. Schomburg
J. Chromatogr. 167 (1978) 139
261) M. Wilk, J. Rochlitz, H. Bende, J. Chromatogr. 24 (1966) 414
262) K. Grob, G. Grob, J. High Resol. Chromatogr. 1 (1978) 221
263) A. Venema, C.G.J v.d. Veen, H. v.d. Steege
J. High Resol. Chromatogr. 2 (1979) 69
264) E. Stahl, W. Schilz, E. Schütz, E. Willing, Angew. Chem. 90 (1978) 778
265) U. v. Wasen, I. Swaid, G.M. Schneider, Angew. Chem. 92 (1980) 503
266) H.T. Badings, J.J. van den Pol, J.G. Wassink, Chromatographia, 8 (1975) 440

267) G. Schomburg, J. Chromatogr. 23 (1966) 1
268) G. Schomburg, J. Chromatogr. 23 (1966) 18
269) G. Schomburg, Analytica Chimia Acta 38 (1967) 45
270) G. Schomburg, Chromatographia 4 (1971) 286
271) M. u. G. Spiteller, Massenspektrensammlung von Lösungsmitteln, Säulenbelegmaterialien, und einfachen aliphatischen Verbindungen, Springer Verlag Wien, New York, 1973, Verbindungen 70-73
272) M. Novotny, A. Zlatkis, J. Chromatogr. 56 (1971) 353
273) V. Hlozek, H. Gutwillinger, Chromatographia 13 (1980) 234
274) W. Reppe, Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktion, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Bergstr. 2. Auflage, p. 59, 1952
275) H. Hoberg, R. Krause-Göing, R. Mynoth, Angew. CHem. 90 (1978) 138
276) J. Kao, N.L. Allinger, JACS 99 (1977) 975
277) M. Novotny, R. Segura, A. Zlatkis, Anal. Chem. 44 (1972) 9
278) G. Schomburg, R. Dielmann, H. Husmann, F. Weeke J. Chromatogr. 122 (1976) 55
279) E. Schulte, Lebensmittelchem. u. gericht. Chem. 32 (1978) 11
280) K. Grob, J. High Resolution Chromatogr. 1 (1978) 173
281) G. Dielmann, S. Meier, U. Rapp J. Jigh Resolution Chromatogr. 2 (1979) 343
282) P.P. Schmid, M.D. Müller, W. Simon J. High Resolution Chromatogr. 2 (1979) 675
283) Shen-Nan Lin, C.D. Pfaffenberger, E.C. Horning J. Chromatogr. 104 (1975) 319
284) K. Stransky, M. Streibl, V. Kubelka, Collect. Czechoslov. Chem. Comm. 36 (1971) 2281
285) B.L. Karger in Modern Practice of Liquid Chromatography, Ed. J.J. Kirkland, Wiley Interscience, New York, London, Sidney, Toronto 1971 p. 5
286) M. Donike, Chromatographia 6 (197) 190
287) K. Grob Jr., K. Grob, G. Grob, J. Chromatogr. 156 (1978) 1
288) S.R. Lipsky, W.J. Mc Murray, M. Hernandez, J.E. Purcell, K.A. Billeb, J. Chromatogr. Sci. 18 (1980) 1
289) E. Bayer, Gas-Chromatographie, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 2. Auflage, p. 31, 32 und 189 - 276
290) M.L. Peterson, J. Hirsch, J. Lipid Res. 1 (1959) 132
291) Haferkamp, in R.E. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase II, 3. Auflage, Bibliographisches Institut Mannheim, 1975, p. 93

292) W. Jennings, K. Yabumoto,
J. High Resol. Chromatogr. 3 (1980) 177
293) B. Vonach, Dissertation Clausthal-Zellerfeld 1978
294) Landolt-Bernstein, Band 2, Teil 4, Tabelle 24132
295) A.B. Littlewood, F.W. Willmott, Anal. Chem. 38 (1966) 1031
296) M.C. Simmons, D.B. Richardson, I. Dvoretzky, in Gas Chromatography
Ed. R.P.W. Scott, Butterworths, London 1960, p. 211
297) J.R. Maxwell, R.E. Cox, R.G. Ackman, S.N. Hooper, Adv. in Org. Geochem.
(1971) 277, Pergamon Press, Oxford, Braunschweig 1972
298) R.E. Cox, J.R. Maxwell, G. Ackman, S.N. Hooper,
Can. J. Biochem. 50 (1972) 1238
299) R.E. Cox, J.R. Maxwell, G. Ackman, S.N. Hooper,
Geochimia et Cosmochimia Acta 37 (1973) 297
300) B.M. Didyk, B.R.T. Simoneit, S.C. Brassell, G. Eglington
Nature 272 (1978) 216
301) G. Holzer, J. Oro´, T.G. Tornabene, J. Chromatogr. 186 (1980) 795
302) T. Belsky, R.B. Johns, E.D. Mc Carthy, A.L. Burlingame,
W. Richter, M. Calvin, Nature, 266 (1965) 446
303) R.B. Johns, T. Belsky, E.D. Mc Carthy, A.L. Burlingame, P. Haug,
H.K. Schnoes, W. Richter, M. Calvin, Geochim. et Cosmochim Acta
30 (1966) 1191
304) D.R. Deans, Chromatographia 1 (1968) 18
305) G.P. Blümer, M. Zander, Fresen. Z. Anal. Chem. 288 (1977) 277
306) H. Ehrsson, J. Chromatogr. 140 (1977) 157
307) World Health Organisation, International Standards for Drinking Water,
Geneva 1971
308) Verordnung über Trinkwasser und über Brauchwasser für Lebensmittelbetriebe,
Bundesgesetzblatt, Teil I, Nr. 16, S. 453 Z 2157 A, vom 15.2. 1975
309) G. M. Janini, B. Shaiki, W.L. Zielinski Jr.,
J. Chromatogr. 132 (1977) 136
310) D.W. Grant, R.B. Meiris, J. Chromatogr. 142 (1977) 339
311) R. Thoms, M. Zander, Fresen. Z. Anal. Chem. 282 (1977) 443
312) R.P.W. Scott, P. Kucera, J. CHromatogr. 169 (1979) 51
313) R.P.W. Scott, J. CHromatogr. Sci. 18 (1980) 49 Kucera
314) Y. Hirata, M. Novotny, T. Tsuda, D. Ishii, Anal. Chem. 51 (1979) 1807
315) J.S.B. Kozeny, Akad. Wiss. Wien (1927), Abt. IIa 136 271
316) P.C. Carman, Trans. Inst. Chem. Engnrs. (1937) 15 150
317) C.F. Boettcher, F.P. Woodford, E. Boelsma-van Houte,
C.M. van Gent, Rec. Trav. Chim. 78 (1959) 794
318) F.P. Woodford, C.M. van Gent, J. Lipid Research. 1 (1960) 188

319) H. Nau, K. Biemann, Anal. Chem. 46 (1974) 426
320) S. dal Nogare, W.E. Langlois, Anal. Chem. 32 (1960) 767
321) E. Kugler, R. Langlais, W. Halang, M. Hufschmidt,
Chromatographia 8 (1975) 468
322) W.O. Mc Reynold, J. Chromatogr. Sci. 8 (1970) 685
323) L. Sojak, J.A. Rijks, J. Chromatogr. 119 (1976) 505
324) K.F. Lang, I. Eigen, Fortschr. d. chem. Forschung 8 (1967) 91
325) L.H. Klemm, D.R. Mc Coy, D.R. Olson
J. Heterocyclic Chemistry 7 (1970) 1347
326) S. Hauptmann, M. Scholz, H.J. Köhler, H.J. Hofmann,
J. prakt. Chem. 311 (1969) 614
327) S. Hauptmann, A. Hantschmann, M. Scholz, Z. Chem. 9 (1969) 22
328) 8th Index of Mass Spectra, Mass Spectroscopic Data Centre,
AWRE Aldermaston, Reading, Great Britain
329) E. Stenhagen, S. Abrahamson, F.W. Mc Lafferty (Editors), Registry of Mass
Spectral Data, Wiley, N. York, London, Sydney, Toronto
330) A. Gold, Anal. Chem. 47 (1975) 1469
331) H. Bönnenmann, Angew. Chem. 90 (1978) 517

Lebenslauf

27.9.1949	geboren als einziges Kind des Zahnarztes Dr. Werner Borwitzky und seiner Ehefrau Lisbeth, geb. Grunewald in Hamburg
Ostern 1953	Einschulung
Sommer 1964-	Besuch der "high school" in Borger, Texas
Sommer 1965	Erhalt des amerikanischen Schulabschluß-zeugnisses
Oktober 1966	Reifeprüfung
November 1966	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Hamburg
Juli 1973	Diplom-Hauptprüfung für Chemiker
August 1973-	Diplomarbeit: "Zur Kenntnis von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen im Faulschlamm einer Großkläranlage"
Dezember 1975	Beginn der Dissertation:"Hochauflösende Gaschromatographie schwerflüchtiger Verbindungen" am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr
Herbst 1978	Verleihung eines Preises für Nachwuchswissenschaftler auf dem Gebiet der Chromatographie von der Zeitschrift "Chromatographia"
Juli 1981	Doktorprüfung an der Universität Bochum
ab August 1980	beschäftigt in der Industrie